

SÉRIE A, N° 1958

N° D'ORDRE :

2825

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

SERGE NIKITINE

Docteur de l'Université de Strasbourg.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU DICHROÏSME MOLÉ-
CULAIRE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 29 Mars 1941 devant la Commission d'examen.

MM. A. COTTON.... *Président.*

E. DARMOIS... } *Examineurs.*
J. CABANNES.. }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1941

SÉRIE A, N° 1958

N° D'ORDRE :

2825

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

SERGE NIKITINE

Docteur de l'Université de Strasbourg.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU DICHROÏSME MOLÉ-
CULAIRE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 29 Mars 1941 devant la Commission d'examen.

MM. A. COTTON.... *Président.*

E. DARMOIS... } *Examineurs.*
J. CABANNES.. }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1941

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.

Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

<i>Professeurs honoraires.</i>	H. LEBESGUE.	VESSIOT.	WINTREBERT.
	Émile PICARD.	PORTIER.	DUBOSQ.
	Léon BRILLOUIN.	MOLLIARD.	BOHN.
	PÉCHARD.	LAPICQUE.	RABAUD.
	FREUNDLER.	G. BERTRAND	CAULLERY.
	AUGER.	Ch. FABRY	J. PERRIN.
	DANGEARD.	Léon BERTRAND.	E. CARTAN.
	LESPIAU.		

PROFESSEURS

Émile BOREL.....	T Calcul des probabilités et Physique mathématique.	PRENANT.....	T Anatomie et Histologie comparées.
A. COTTON.....	T Recherches physiques.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
J. DRACH.....	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	COMBES.....	T Physiologie végétale.
Charles PÉREZ....	T Zoologie.	GARNIER.....	T Application de l'analyse à la géométrie.
M. GUICHARD.....	T Analyse et mesures chimiques.	PÉRÈS.....	Mécanique théorique des fluides.
Paul MONTEL.....	T Théorie des fonctions.	HACKSPILL.....	T Chimie minérale.
L. BLARINGHEM ..	T Botanique.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
G. JULIA.....	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
C. MAUGUIN.....	T Minéralogie.	G. RIBAUD.....	T Hautes températures.
A. DENJOY.....	T Géométrie supérieure.	CHAZY.....	T Mécanique rationnelle.
L. LUTAUD.....	T Géographie physique et géologie dynamique.	H. GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
G. BRUHAT.....	T Physique théorique et physique céleste.	CRÖZE.....	Recherches physiques.
E. DARMOIS.....	T Enseignement de Physique.	DUPONT.....	T Théories chimiques.
A. DEBIERNE.....	T Physique Générale et Radioactivité.	LANQUINE.....	T Géologie structurale et géologie appliquée.
A. DUFOUR.....	T Physique (P. C. B.).	VALIRON.....	Mathématiques générales.
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.	BARRABÉ.....	Géologie structurale et géologie appliquée.
A. GUILLIERMOND.	T Botanique.	MILLOT.....	Biologie animale (P.C.B.).
M. JAVILLIER.....	T Chimie biologique.	F. PERRIN.....	Théories physiques.
Henri VILLAT.....	T Mécanique des fluides et applications.	VAVON.....	Chimie organique.
Ch. JACOB.....	T Géologie.	G. DARMOIS.....	Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique.
P. PASCAL.....	T Chimie générale.	CHATTON.....	T Biologie maritime.
M. FRÉCHET.....	T Calcul différentiel et Calcul intégral.	AUBEL.....	Chimie biologique.
E. ESCLANGON....	T Astronomie.	Jacques BOURCART.	Géographie physique et géologie dynamique.
M ^{me} RAMART-LUCAS	T Chimie organique.	M ^{me} JOLIOT-CURIE.	Physique générale et Radioactivité.
H. BÉGHIN.....	T Mécanique physique et expérimentale.	PLANTEFOL.....	Biologie végétale (P.C.B.).
FOCH.....	T Mécanique expérimentale des fluides.	CABANNES.....	Enseignement de Physique.
PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.).	GRASSE.....	Zoologie. Évolution des êtres organisés.
De BROGLIE.....	T Théories physiques.	PRÉVOST.....	Chimie (P.C.B.).
CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.	BOULIGAND.....	Mathématiques.
LABROUSTE.....	Physique du Globe.	CHAUDRON.....	Chimie (P. C. B.).

Secrétaire..... A. PACAUD.

Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



A LA MÉMOIRE DE

MONSIEUR PIERRE WEISS

Membre de l'Institut

Directeur de l'Institut de Physique de Strasbourg.

*Hommage respectueusement ému
et profondément reconnaissant.*

A Monsieur GUSTAVE RIBAUD

Professeur à la Faculté des Sciences de Paris.
Directeur du Laboratoire des Hautes Températures.

*En témoignage de ma reconnaissance
et de mon affectueux respect.*

A MA FEMME

ET MON FILS

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU DICHRÖISME MOLÉCULAIRE

Par SERGE NIKITINE

Docteur de l'Université de Strasbourg.

SOMMAIRE. — On admet généralement que les molécules de colorants absorbent et émettent la lumière d'une façon anisotrope. On schématise cette propriété de la matière en disant que les molécules se comportent à ce point de vue comme des oscillateurs électriques amortis (liés à l'édifice moléculaire). On ne précise pas davantage la nature et les propriétés de cet oscillateur que l'on appelle « virtuel ». Je me suis proposé d'étudier dans ce travail l'absorption anisotrope de la lumière par des molécules de colorants (dichroïsme moléculaire).

Si l'on oriente d'une façon connue les oscillateurs liés aux molécules on peut obtenir des renseignements sur ceux-ci en étudiant l'anisotropie du milieu ainsi produite. J'ai montré que si l'on orientait des molécules de colorants d'une façon connue, la fonction de distribution des oscillateurs liés à celles-ci comporte un paramètre de trop, celui qui définit la disposition de l'oscillateur par rapport à l'édifice moléculaire.

Mais on peut obtenir une orientation connue des « oscillateurs virtuels » eux-mêmes par un effet de destruction photochimique, sélectif et anisotrope. En effet si l'on éclaire avec de la lumière polarisée rectilignement un ensemble de molécules de colorants incorporées dans un milieu solide, isotrope et transparent, si ces molécules absorbent la lumière d'une façon anisotrope et si enfin l'ensemble pâlit sous l'effet de l'insolation, le milieu doit, après une durée d'insolation suffisante, devenir dichroïque.

Une théorie complète de ce phénomène a pu être développée. Elle permet de calculer la fonction de distribution des oscillateurs non détruits après une durée d'insolation donnée et d'en déduire le dichroïsme et le pâlissement du milieu étudié. On peut montrer que la comparaison entre la théorie et l'expérience peut conduire à des renseignements sur les « oscillateurs virtuels » des molécules étudiées et permet d'évaluer un facteur ϵ par lequel on caractérise leur anisotropie [on suppose que ces oscilla-

teurs possèdent la symétrie d'un ellipsoïde de révolution allongé et « est le rapport du petit axe au grand axe de cet ellipsoïde ». Ce dichroïsme a été étudié expérimentalement sur la cyanine, le pinacyanol et l'éosine. On l'obtient facilement dans les conditions prévues par la théorie et il est en bon accord avec celle-ci particulièrement pour la cyanine.

L'évaluation du facteur d'anisotropie d'absorption des molécules étudiées ne conduit pas à des résultats simples. Après une insolation en lumière blanche le dichroïsme mesuré pour différentes longueurs d'ondes est représenté par une courbe nettement décalée par rapport à la courbe d'absorption de la couche colorée. Tout se passe alors comme si les oscillateurs lors de l'absorption des radiations de longueurs d'onde voisines du « bord rouge » des bandes d'absorption, étaient presque linéaires ; au contraire lors de l'absorption des radiations de longueurs d'onde plus courtes ils seraient beaucoup moins anisotropes.

Le dichroïsme dépend d'autre part pour le pinacyanol et l'éosine de la concentration. Pour la cyanine l'effet de concentration n'a pas été observé.

Il semble possible de tirer de cette étude quelques conclusions sur les propriétés des molécules étudiées et de les comparer aux conclusions déduites de l'étude de la fluorescence polarisée. Cette comparaison conduit à un bon accord et permet de donner des précisions sur l'oscillateur d'émission intervenant dans la fluorescence.

Le phénomène étudié est identique à celui qui avait été trouvé en 1919 par F. Weigert. Mais notre étude n'explique qu'une partie des effets nombreux et compliqués groupés sous le nom « d'effet Weigert », celle qui concerne les colorants qui pâlisent à l'insolation.

INTRODUCTION

Absorption dipolaire. — On admet généralement qu'une molécule se comporte, lors de l'absorption et de l'émission de la lumière, comme un oscillateur électrique linéaire, amorti, de direction de vibration fixe par rapport à l'édifice de la molécule. Toutefois la nature de cet oscillateur n'est pas précisée et l'on parle volontiers d'un « oscillateur virtuel ». Cette hypothèse a permis d'expliquer un certain nombre de phénomènes. Mais l'étude de ceux-ci n'a pas fourni beaucoup de renseignements sur la nature et les propriétés des « oscillateurs virtuels ». On s'est borné de confirmer que l'émission et l'absorption de la lumière présentaient un caractère anisotrope. Je me suis proposé de tenter une étude plus approfondie de cette propriété de la matière en commençant par l'étude de l'absorption.

En admettant que l'absorption de la lumière par des molécules présente le caractère que nous avons admis, la probabilité d'excitation d'une molécule est de la forme :

$$B = bI \cos^2 \Theta \quad (1)$$

où b est un coefficient, I l'intensité du rayonnement et Θ l'angle que fait l'oscillateur associé à la molécule avec le vecteur électrique du rayonnement excitateur.

En admettant cette forme de la probabilité d'excitation, S. J. Wawilow et W. L. Lewschine (1) ont pu expliquer la polarisation de la fluorescence de solutions visqueuses de colorants. F. Perrin (2) a développé d'une façon complète cette théorie. Il a montré en particulier que lorsque la viscosité augmente indéfiniment, que l'excitation se fait en lumière

polarisée rectilignement et l'observation à angle droit du vecteur électrique de la lumière d'excitation, le taux de polarisation de la lumière de fluorescence tend vers 0,5.

Pratiquement dans les solutions les plus visqueuses on a observé des taux de l'ordre de 0,45 et souvent beaucoup plus faibles. Ce fait a conduit A. Jablonski (3) à proposer un mécanisme d'absorption et d'émission un peu plus compliqué. Cet auteur a supposé que l'absorption et l'émission de la lumière faisaient intervenir chacune un groupe de trois oscillateurs sans relations de phases et formant un trièdre trirectangle. Pour un tel « oscillateur spacial » la probabilité d'absorption est proportionnelle à :

$$b_1 \cos^2 \Theta_1 + b_2 \cos^2 \Theta_2 + b_3 \cos^2 \Theta_3 \quad (2)$$

où b_1, b_2, b_3 sont des coefficients caractérisant la probabilité d'excitation des oscillateurs V_1, V_2, V_3 et $\Theta_1, \Theta_2, \Theta_3$ sont les angles que font les oscillateurs V_1, V_2, V_3 avec le vecteur électrique du rayonnement excitateur.

L'hypothèse de Jablonski permet d'expliquer commodément les résultats expérimentaux. Mais elle ne permet pas d'étudier de plus près le mécanisme de l'absorption et de l'émission. La fluorescence fait intervenir en même temps l'oscillateur d'absorption et l'oscillateur d'émission. Or ces oscillateurs ne sont pas identiques. Ils peuvent être d'anisotropie et même de direction de vibration différentes (théorie de la polarisation négative de la fluorescence (2)). L'effet observé, lors de mesures de polarisation, est global et dépend des deux oscillateurs en même temps. Il ne permet pas de séparer les facteurs dont il se compose. Pour ces raisons il était désirable d'entreprendre des expériences nouvelles pour étudier le mécanisme d'absorption indépendamment du mécanisme d'émission.

Orientation des molécules de colorants. — Pour effectuer cette étude on peut *orienter* d'une façon anisotrope et connue

les oscillateurs associés aux molécules. On effectuera alors des mesures du dichroïsme qui en résulte et, compte tenu de la loi de distribution des oscillateurs, on peut espérer obtenir des renseignements sur l'anisotropie individuelle d'absorption de chaque molécule.

P. Pringsheim (4) et A. Jablonski (5) ont effectué des mesures sur des feuilles de cellophane anisotropes colorées et ont pu constater de forts dichroïsmes. H. Zocher (6) a obtenu également des milieux anisotropes en orientant des molécules de colorants par frottement. Mais ces méthodes ne conduisent pas à des données intéressant l'anisotropie d'absorption des molécules car dans ces expériences il paraît difficile de préciser la fonction de distribution d'orientation des molécules.

J'ai essayé moi-même d'éviter ces difficultés en orientant les molécules par écoulement d'une solution visqueuse dans des conditions hydrodynamiques bien définies (7). Mais je me suis rendu compte ultérieurement (8) que même dans ce cas, où l'on peut espérer évaluer la fonction de distribution d'orientation des molécules, on ne peut pas obtenir une solution du problème posé. En effet le calcul montre que le dichroïsme observé est fonction d'une part de l'orientation des molécules, d'autre part de l'anisotropie de l'oscillateur associé à l'absorption et enfin de l'orientation de celui-ci par rapport à l'édifice de la molécule. Il se trouve donc que le problème comporte un paramètre de trop.

Il résulte de ces tentatives qu'il y a lieu de chercher à produire une orientation connue des oscillateurs eux-mêmes et non des molécules auxquelles ils sont associés.

Orientation des oscillateurs d'absorption. — On peut songer à orienter les oscillateurs associés aux molécules par un effet de destruction photochimique sélective et anisotrope.

Le principe de cette méthode peut être schématisé de la façon suivante. Soit un ensemble de N oscillateurs dont $N/2$

sont orientés parallèlement à OX et $N/2$ parallèlement à OY. L'ensemble est isotrope. Mais si on arrive à détruire par exemple les oscillateurs qui sont orientés parallèlement à OX, il subsiste un ensemble de $N/2$ oscillateurs tous dirigés parallèlement à OY. Or, si la probabilité d'excitation des oscillateurs en question est de la forme donnée par (1), si on insole l'ensemble avec de la lumière polarisée rectilignement dont le vecteur électrique vibre parallèlement à OX et enfin si on s'adresse à des molécules photosensibles qui sont détruites après absorption de lumière, on aboutira, après une insolation suffisante, au résultat cherché.

Le principe de la méthode peut être facilement généralisé et ramené à des hypothèses se rapprochant davantage des conditions expérimentales réalisables (9). En particulier si on envisage un ensemble d'oscillateurs qui sont dispersés et orientés au hasard dans un milieu solide et transparent, lors d'une insolation avec de la lumière dont le vecteur électrique vibre suivant OX, on voit que les oscillateurs qui sont parallèles à OX, ont la plus grande probabilité d'être excités et par conséquent détruits. Ceux qui sont perpendiculaires à OX ont une probabilité nulle d'être détruits. Enfin les oscillateurs qui sont orientés suivant d'autres directions ont une probabilité d'être détruits qui est proportionnelle à $\cos^2\theta$, θ étant l'angle qu'ils font avec OX. On conçoit sans calculs qu'après une insolation suffisamment longue, le milieu composé des oscillateurs n'ayant pas été détruits par insolation sera anisotrope et il en résultera un dichroïsme.

La théorie de cet effet de sélection optique anisotrope peut être développée complètement et conduit à une solution du problème posé. L'étude théorique et expérimentale de ce phénomène fait l'objet de ce travail.

Effet Weigert. — F. Weigert (10) a découvert en 1919 un effet dont certains aspects présentent beaucoup d'analogie avec l'effet que j'ai recherché. Quand on insole une couche

photosensible avec de la lumière polarisée rectilignement la couche devient dichroïque. Si d'autre part on insole avec de la lumière polarisée circulairement certaines couches photosensibles préparées d'une façon très spéciale, on obtient une couche qui présente un dichroïsme circulaire (effet Zocher (11)). Cet effet a fait l'objet, sous le nom de photodichroïsme, d'un grand nombre de publications (12) parmi lesquelles je citerai spécialement celles qui ont été faites au laboratoire de M. A. Cotton et dont on trouvera l'ensemble résumé dans le travail de J. P. Mathieu (13):

Mais si les effets observés dans différentes conditions expérimentales présentent une parenté évidente, il ne semble pas qu'ils puissent être tous expliqués par le même mécanisme. Il semble nécessaire de distinguer dans le photodichroïsme un certain nombre d'effets différents. Leur distinction devra être faite d'après les propriétés optiques et photochimiques des corps avec lesquels on les obtient.

Avant de donner une théorie complète du groupe des phénomènes se rattachant à l'effet Weigert il me paraît nécessaire de sérier les difficultés et d'étudier en premier lieu les phénomènes les plus simples. Parmi ceux-ci, celui qu'on peut observer avec des colorants qui pâlissent à l'insolation semble correspondre parfaitement à l'effet de sélection optique que j'ai recherché. Je me bornerai à l'étude de ce phénomène en me réservant de revenir ultérieurement à l'étude des effets plus compliqués.

Les études expérimentales antérieures de Weigert (10) et de T. Kondo (14) ont été faites dans un autre ordre d'idées et n'ont pas pu être comparées quantitativement aux résultats de la théorie que j'ai développée. J'ai donc été conduit à reprendre complètement l'étude expérimentale du phénomène. Mes mesures sont d'ailleurs en accord qualitatif avec celles de Weigert et Kondo.

J'ai systématiquement laissé de côté l'étude de la biréfringence qui apparaît en même temps que le photodichroïsme

car celle-ci ne présente pas d'intérêt pour le problème que je me suis posé.

J'ai publié dans une première note (9) du 15 mars 1937 le principe de la théorie du photodichroïsme des colorants qui pâlisent à l'insolation ainsi que quelques premiers résultats approchés des calculs. Les calculs plus complets ont été effectués peu de temps après. Mais je ne les ai fait paraître qu'un an plus tard (15, 16) après m'être assuré de la reproductibilité expérimentale de l'effet Weigert et d'un bon accord entre la théorie et l'expérience. Presque en même temps que ces publications G. Ungar (17) a fait paraître une étude théorique sur l'effet Weigert sans tenir compte de ma note publiée un an avant.

Ungar part des mêmes hypothèses, ses résultats sont d'accord avec les miens, cependant l'ensemble de l'exposé théorique est assez différent de celui donné par cet auteur.

Théorie du photodichroïsme des colorants qui pâlissent à l'insolation.

Hypothèses. — Dans le chapitre précédent j'ai montré par un raisonnement schématique que si l'on éclairait avec de la lumière polarisée rectilignement des molécules de colorants incorporées dans un milieu transparent, isotrope et solide, si ces molécules absorbaient la lumière d'une façon anisotrope et si leur ensemble pâlissait sous l'effet de l'insolation, le milieu devait, après une durée d'insolation suffisante, devenir dichroïque. Je me propose de donner dans ce chapitre la théorie de ce phénomène : on verra que l'on peut espérer obtenir des renseignements sur l'absorption anisotrope de la lumière en interprétant des mesures expérimentales de ce dichroïsme.

Je développerai la théorie dans les hypothèses suivantes :

Envisageons une couche plane, isotrope, transparente et solide, disposée parallèlement à OXY, insolée avec de la lumière polarisée se propageant parallèlement à OZ, le vecteur électrique $\vec{e}$ étant parallèle à OX. Après insolation la couche est étudiée au moyen d'un faisceau se propageant également suivant OZ.

Supposons que N molécules d'un colorant, par unité de volume, sont dispersées dans ce milieu, que N est petit et que les molécules sont immobiles.

J'admettrai que les molécules possèdent les propriétés spectrales suivantes : schématisant à l'extrême, admettons que seuls deux états énergétiques sont intéressants : un état normal E_1 et un état excité E_2 . Par absorption d'un quantum $h\nu_1 = E_2 - E_1$ une molécule passe de l'état E_1 à l'état E_2 . Une

fois à l'état E_2 , la molécule est détruite dans une réaction photochimique dont le produit est incolore. Dans ces hypothèses le retour $E_2 \rightarrow E_1$ est impossible et, sous l'effet d'une insolation du milieu avec une radiation de fréquence ν_1 , celui-ci pâlit à cause de la diminution de la concentration en molécules à l'état E_1 .

J'admettrai que les molécules sont dichroïques. Individuellement pour chaque molécule la probabilité de passage $E_1 \rightarrow E_2$ dépend de l'état de polarisation de la lumière excitatrice et de l'orientation de la molécule. Si l'on suppose avec Wawilow, Lewschine et F. Perrin que les molécules du colorant envisagé absorbent comme un oscillateur, linéaire, amorti de direction de vibration fixe par rapport à l'édifice de la molécule, cette probabilité est donnée par la formule (1). Si au contraire, d'une façon plus générale, on admet avec Jablonski que la molécule absorbe comme trois oscillateurs à angles droits et sans relations de phases, cette probabilité est, comme nous l'avons vu, donnée par la formule (2).

Supposons enfin qu'initialement les oscillateurs envisagés sont orientés au hasard de sorte que le milieu est isotrope.

Ces hypothèses sont très schématiques. Une discussion ultérieure montrera qu'elles semblent cependant pouvoir représenter assez bien les propriétés de molécules réelles.

Pâlisement. — Le pâlisement d'une couche colorée peut être calculé d'une façon très simple si l'on suppose que la lumière d'insolation est naturelle. Dans ce cas on peut admettre pour toutes les molécules une probabilité d'excitation moyenne et indépendante de leur orientation. Soient I l'intensité du rayonnement d'insolation, non polarisé et de fréquence absorbable par la couche colorée, B la probabilité moyenne d'excitation et t le temps. La diminution du nombre de molécules à l'état E_1 est, si N est petit, de la forme suivante :

$$dN = -NIBdt. \quad (3)$$

L'intégration de cette expression donne :

$$N = N_0 e^{-BIt} \quad (4)$$

où N_0 est le nombre de molécules à l'état E_1 par unité de volume, avant l'insolation. C'est la formule du pâlissement.

Précisons les dimensions des quantités qui figurent dans cette formule. BIt est un nombre sans dimensions. Il est commode de mesurer I en nombre de photons par unité de surface normale au flux de lumière et par unité de temps :

$$I = \frac{h\nu}{\Theta S} \cdot n \quad (5)$$

où $h\nu$ est l'énergie du photon, Θ l'unité de temps et S l'unité de surface. On a donc :

$$B = \frac{S}{h\nu} \mathcal{B} \quad (6)$$

où $\mathcal{B}$ est un nombre sans dimensions. BIt est la probabilité moléculaire d'absorption de l'un des nt/Θ photons. Il est facile de relier B au coefficient moléculaire d'absorption. On a en effet :

$$-xNl = \log_n \frac{I}{I_0}$$

ou encore $dI = -INxdl$, où x est le coefficient moléculaire d'absorption et l l'épaisseur de la couche traversée par le rayonnement. Dans la formule (3) $\frac{dN}{dt}$ est aussi le nombre de photons absorbés par unité de volume et par unité de temps. Si on multiplie les deux membres de (3) par $h\nu dl$ on a :

$$dI = -NIBh\nu dl \quad (7)$$

de sorte que :

$$B = \frac{x}{h\nu} \quad (8)$$

Théorie du photodichroïsme dans l'hypothèse d'un oscillateur linéaire. — Je développerai d'abord la théorie dans l'hypothèse d'une molécule très simple, pour laquelle l'absorption se fait comme pour un oscillateur linéaire. On peut montrer que les éléments du problème plus général, où l'on suppose un oscillateur spacial, se ramènent d'une façon immédiate au problème simplifié. Il suffira donc de résoudre celui-ci avec la précision que l'on voudra pour en déduire par des calculs simples les valeurs numériques relatives au problème général. Cette façon de procéder, peut-

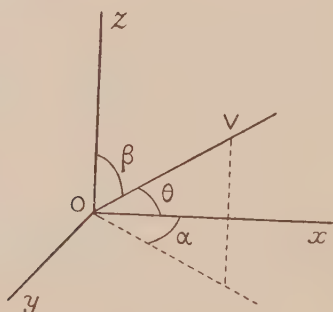


Fig. 1.

être moins directe, évite des calculs laborieux que l'on aurait à effectuer en abordant directement le problème général.

Je définirai l'orientation d'un oscillateur OV par rapport au système d'axes OXYZ, dont nous avons déjà précisé le choix, par l'angle β qu'il fait avec OZ et par l'angle α que fait le plan OVZ avec OX (fig. 1). Dans ces hypothèses et avec ces notations la probabilité d'excitation d'un oscillateur OV est proportionnelle à :

$$b \sin^2 \beta \cos^2 \alpha.$$

Le coefficient b est relié à la probabilité moyenne B par la relation simple $B = \frac{b}{3}$.

Il y a lieu également d'introduire une nouvelle définition de la concentration. J'appellerai $\mathcal{N}$ le nombre des molécules par unité de volume dont les oscillateurs sont compris dans l'unité d'angle solide. Toutefois comme les oscillateurs sont symétriques il n'y a lieu de les dénombrer que dans un angle solide de 2π . On aura donc la relation $N_0 = 2\pi\mathcal{N}_0$ où $\mathcal{N}_0$ est la valeur de $\mathcal{N}$ avant l'insolation.

Par un raisonnement analogue à celui de la page 10 on peut calculer maintenant le nombre des molécules qui, après une insolation caractérisée par It , sont restées à l'état E_1 et dont l'orientation de l'oscillateur est caractérisée par des angles compris entre β et $\beta + d\beta$ et α et $\alpha + d\alpha$. On a :

$$dN = \mathcal{N}_0 e^{-bIt \sin^2 \beta \cos^2 \alpha} \sin \beta d\alpha d\beta. \quad (9)$$

C'est la « fonction de distribution anisotrope » des oscillateurs après une insolation en lumière polarisée. Elle permet de calculer le dichroïsme qui est dû à cette orientation anisotrope.

La mesure du dichroïsme par la méthode de Cotton et Mouton (18) fournit la quantité $(K_1 - K_2)l$ (K_1 et K_2 coefficients d'absorption, l épaisseur de la couche) correspondant à deux vibrations dont les vecteurs électriques sont parallèles aux deux lignes neutres de la plage dichroïque. Dans les dichroïsmes artificiels on prend dans cette expression pour direction 1 celle suivant laquelle on applique l'effet perturbateur de l'isotropie initiale du milieu. Dans les conditions précisées précédemment le dichroïsme sera caractérisé par $(K_x - K_y)l$, les directions 1 et 2 correspondant respectivement à OX et OY. Pour une même anisotropie d'orientation cette quantité est d'autant plus grande que le milieu est plus absorbant. Pour étudier une quantité mesurable qui ne dépend que de l'anisotropie du milieu, introduisons le dichroïsme relatif $K_x^0 - K_y^0$ obtenu par division de $K_x l$ et $K_y l$ par leur valeur commune $K_0 l$ avant l'insolation. On remar-

quera que $K_x^0 - K_y^0 = \chi_x^0 - \chi_y^0$, les K désignant les coefficients d'absorption et les χ les produits Kl . Etant donné que l'épaisseur l de la couche n'intervient pas dans les calculs nous ferons intervenir les coefficients d'absorption.

Calculons les trois coefficients K_0 , K_x^0 et K_y^0 . Quand $t = 0$ la fonction de distribution est simplement :

$$dN = \mathcal{N}_0 \sin \beta d\alpha d\beta$$

on a donc :

$$\left. \begin{aligned} K_0 &= h\nu \mathcal{N}_0 b \int_0^\pi \int_0^\pi \sin^3 \beta \cos^2 \alpha d\alpha d\beta \\ &= h\nu \mathcal{N}_0 b \int_0^\pi \int_0^\pi \sin^3 \beta \sin^2 \alpha d\alpha d\beta \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

L'intégration donne :

$$K_0 = \frac{2\pi}{3} h\nu \mathcal{N}_0 b. \quad (11)$$

En tenant compte de cette valeur de K_0 on a en posant $Ibt = \tau$:

$$\left. \begin{aligned} K_x^0 &= \frac{3}{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi e^{-\tau \sin^2 \beta \cos^2 \alpha} \sin^3 \beta \cos^2 \alpha d\alpha d\beta \\ K_y^0 &= \frac{3}{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi e^{-\tau \sin^2 \beta \cos^2 \alpha} \sin^3 \beta \sin^2 \alpha d\alpha d\beta \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Ces deux coefficients d'absorption sont inégaux si τ n'est pas égal à zéro et on a pour le « dichroïsme relatif » :

$$\left. \begin{aligned} \Delta^0 &= (K_x^0 - K_y^0) = \\ &= \frac{3}{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi e^{-\tau \sin^2 \beta \cos^2 \alpha} \sin^3 \beta \cos 2\alpha d\alpha d\beta \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Nous aurons à introduire d'autre part le « pâlissement relatif », consécutif à l'insolation en lumière polarisée :

$$H^0 = \frac{1}{2} (K_x^0 + K_y^0) = \frac{3}{4\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi e^{-\tau \sin^2 \beta \cos^2 \alpha} \sin^3 \beta d\alpha d\beta. \quad (14)$$

Les intégrales qui figurent dans ces expressions peuvent

être calculées par développement en série. On trouve pour les coefficients d'absorption les développements :

$$\left. \begin{aligned} K_x^0 &= 3 \left(\frac{1}{3} - \frac{1}{5} \cdot \frac{\tau}{1} + \frac{1}{7} \cdot \frac{\tau^2}{2!} - \frac{1}{9} \cdot \frac{\tau^3}{3!} + \dots \right) \\ K_y^0 &= 3 \left(\frac{1}{3} - \frac{1}{3.5} \cdot \frac{\tau}{1} + \frac{1}{5.7} \cdot \frac{\tau^2}{2!} - \frac{1}{7.9} \cdot \frac{\tau^3}{3!} + \dots \right) \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

et pour le dichroïsme et le pâlissement :

$$\Delta^0 = -3 \left(\frac{2}{3.5} \cdot \tau - \frac{4}{5.7} \cdot \frac{\tau^2}{2!} + \frac{6}{7.9} \cdot \frac{\tau^3}{3!} - \dots \right) \quad (16)$$

$$\Pi^0 = 3 \left(\frac{1}{3} - \frac{2}{3.5} \cdot \tau + \frac{3}{5.7} \cdot \frac{\tau^2}{2!} - \frac{4}{7.9} \cdot \frac{\tau^3}{3!} + \dots \right) \quad (17)$$

Ces développements sont commodes pour calculer les différents éléments du problème quand τ est petit. Au contraire pour les grandes valeurs de τ ils convergent lentement et les calculs deviennent laborieux. Mais on peut les remplacer par des expressions simples qui, pour τ suffisamment grand, peuvent être encore simplifiées.

Transformation des formules précédentes. — Considérons la série :

$$\Sigma = 1 - \frac{1}{3} x^2 + \frac{1}{5} \frac{x^4}{2!} - \frac{1}{7} \frac{x^6}{3!} + \dots \quad (18)$$

Elle se ramène à l'intégrale de Gauss par la relation :

$$x\Sigma = \int_0^x e^{-z^2} dz = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \Phi(x). \quad (19)$$

D'autre part si on pose $x^2 = \tau$ on a :

$$K_x^0 = -3 \frac{d\Sigma}{d\tau} \quad \text{et} \quad K_y^0 = \frac{3}{2} \left(\Sigma + \frac{d\Sigma}{d\tau} \right). \quad (20)$$

On peut donc exprimer K_x^0 et K_y^0 en fonction de l'intégrale de Gauss. On a en effet :

$$\left. \begin{aligned} K_x^0 &= \frac{3}{4} \sqrt{\pi} \Phi(\tau^{1/2}) \tau^{-3/2} - \frac{3}{2} e^{-\tau} \tau^{-1} \\ K_y^0 &= \frac{3}{8} \sqrt{\pi} \Phi(\tau^{1/2}) (2\tau - 1) \tau^{-3/2} - \frac{3}{4} e^{-\tau} \tau^{-1} \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

et :

$$\Delta^0 = \frac{3}{8} \sqrt{\pi} \Phi(\tau^{1/2}) (3 - 2\tau) \tau^{-3/2} - \frac{9}{4} e^{-\tau} \tau^{-1} \quad (22)$$

$$\Pi^0 = \frac{3}{16} \sqrt{\pi} \Phi(\tau^{1/2}) (2\tau + 1) \tau^{-3/2} - \frac{3}{8} e^{-\tau} \tau^{-1} \quad (23)$$

Ces formules peuvent servir à calculer les divers éléments du problème pour toutes les valeurs de τ en utilisant des tables de la fonction $\Phi(x)$ ⁽¹⁾. Mais pour les grandes valeurs de τ elles se simplifient beaucoup car $\Phi(x)$ tend vers 1 et le terme en $e^{-\tau} \tau^{-1}$ devient négligeable. Ainsi pour $\tau = 5$ on a à mieux de 0,01 près :

$$\left. \begin{aligned} K_x^0 &= \frac{3}{4} \sqrt{\pi} \tau^{-3/2} \\ K_y^0 &= \frac{3}{8} \sqrt{\pi} (2\tau - 1) \tau^{-3/2} \\ \Delta^0 &= -\frac{3}{8} \sqrt{\pi} (2\tau - 3) \tau^{-3/2} \\ \Pi^0 &= \frac{3}{16} \sqrt{\pi} (2\tau + 1) \tau^{-3/2} \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

Enfin nous introduirons encore la quantité :

$$D = \frac{\Delta}{2\Pi} = -\frac{2\tau - 3}{2\tau + 1}.$$

J'avais donné ces formules approchées dans une de mes premières publications sur le photodichroïsme (15).

Discussion des formules précédentes. — Ces formules résolvent le problème relatif à un oscillateur linéaire. Elles permettent d'en calculer les différents éléments en fonction de τ . Nous verrons que les divers éléments du problème relatif à un oscillateur spacial peuvent être exprimés en

⁽¹⁾ M. L. Néel a bien voulu me signaler que K_x^0 et K_y^0 pouvaient être calculés au moyen de séries asymptotiques, pour de grandes valeurs de τ .

fonction des éléments du problème simplifié. Il m'a donc paru utile de tracer les courbes relatives à la variation de

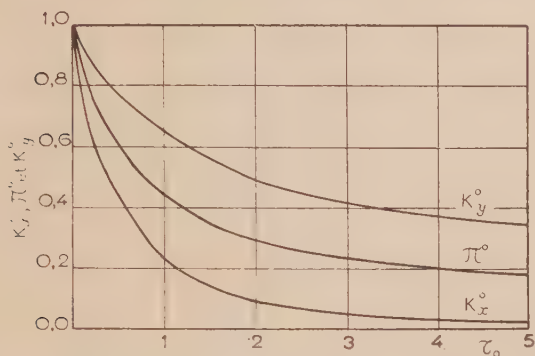


Fig. 2. — Courbes théoriques de variation de K_x^0 , K_y^0 et Π^0 en fonction de τ_0 dans l'hypothèse d'un oscillateur d'absorption linéaire.

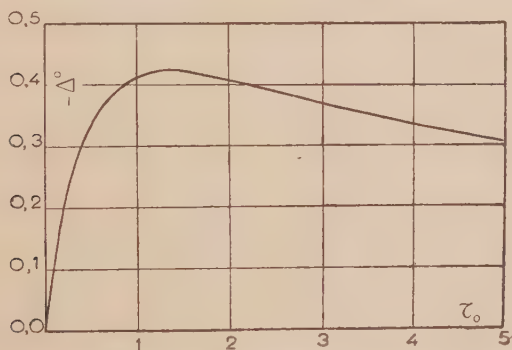


Fig. 3. — Courbe théorique de variation du dichroïsme relatif en fonction de τ_0 , dans l'hypothèse d'un oscillateur d'absorption linéaire.

K_x^0 , K_y^0 , Π^0 , Δ^0 et D en fonction de la variable $\tau_0 = Blt = 1/3 \tau$. Ces courbes sont reproduites sur les figures 2, 3 et 4.

On constate que Δ^0 est toujours négatif de sorte que K_x^0 est

moins grand que K_y^0 . $|\Delta^0|$ passe par un maximum ⁽¹⁾ pour tendre ensuite vers 0. La dérivée $\Delta^{0'}$ peut être calculée à partir de la formule (22). On trouve :

$$\frac{d(\Delta^0)}{d\tau} = \frac{3}{4} \tau^{-5/2} \left\{ e^{-\tau\tau^{1/2}} \left(\frac{9}{2} + 2\tau \right) + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \Phi(\tau^{1/2}) \left(\tau - \frac{9}{2} \right) \right\} \quad (25)$$

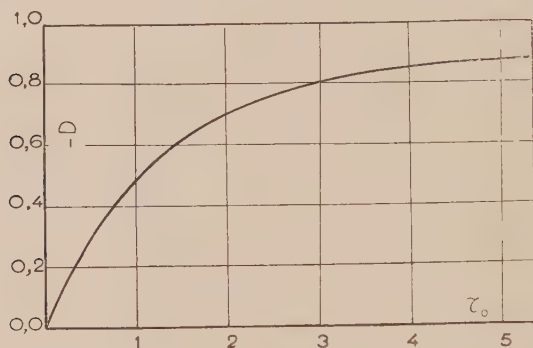


Fig. 4. — Courbe théorique de variation de D en fonction de τ_0 dans l'hypothèse d'un oscillateur d'absorption linéaire.

Le calcul approché de la racine de la dérivée fournit $\tau_0 \approx 1,38$. La valeur correspondante de Δ^0 est $-0,425$ environ.

K_x^0 , K_y^0 et Π^0 décroissent naturellement d'une façon monotone de 1 à 0. D est toujours négatif et décroît de 0 à -1 .

Théorie du photodichroïsme dans l'hypothèse d'un oscillateur spacial à symétrie de révolution. — Je généraliserai maintenant la théorie du photodichroïsme en supposant que les propriétés anisotropes de l'absorption de la lumière par la molécule considérée peuvent être assimilées à celles d'un oscillateur spacial de Jablonski. Il semble d'ailleurs suffisant d'introduire un oscillateur anisotrope possédant une symétrie de révolution : $b_1 > b_2, b_2 = b_3$.

(1) Dans les remarques que nous aurons à faire sur les courbes de dichroïsme, nous ne tiendrons pas compte du signe de celui-ci.

En désignant par Θ_1 l'angle V_1OX et par ψ l'angle dièdre formé par les plans V_1OV_2 et V_1OX la probabilité d'excitation d'une molécule est proportionnelle à :

$$b_1 \cos^2 \Theta_1 + b_2 \sin^2 \Theta_1 \cos^2 \psi + b_3 \sin^2 \Theta_1 \sin^2 \psi.$$

Si l'on introduit la condition de symétrie que nous venons de préciser on voit que ψ disparaît et l'on trouve, en introduisant comme précédemment, les angles α et β :

$$(b_1 - b_2) \sin^2 \beta \cos^2 \alpha + b_2 \quad (26)$$

On en déduit la fonction de distribution anisotrope :

$$dN = \mathfrak{N}_0 e^{-lb_2 t} e^{-It(b_1 - b_2) \sin^2 \beta \cos^2 \alpha} \sin \beta d\alpha d\beta. \quad (27)$$

Je caractériserai l'anisotropie de l'oscillateur spacial par le rapport $\varepsilon = \frac{b_2}{b_1}$, et j'introduirai les notations suivantes :

$$B = \frac{b_1 + 2b_2}{3}; \quad \sigma = 3 \frac{1 - \varepsilon}{1 + 2\varepsilon} \quad \text{et} \quad \eta = \frac{3\varepsilon}{1 + 2\varepsilon}.$$

On voit que B a le même sens que précédemment. Le coefficient d'absorption avant l'insolation est :

$$K_0 = \mathfrak{N}_0 h\nu \int_0^\pi \int_0^\pi [(b_1 - b_2) \sin^2 \beta \cos^2 \alpha + b_2 \sin \beta] d\alpha d\beta \quad (28)$$

ce qui donne après intégration :

$$K_0 = N_0 h\nu B. \quad (29)$$

En désignant par l'indice ε les éléments du problème qui se rapportent à un oscillateur d'anisotropie caractérisée par ε et en posant $\tau_0 = BIt$ on a :

$$\left. \begin{aligned} (K_x^\varepsilon)^0 &= \frac{e^{-\tau_0 \eta}}{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi e^{-\tau_0 \sigma \sin^2 \beta \cos^2 \alpha} \times \\ &\quad (\sigma \sin^3 \beta \cos^2 \alpha + \eta \sin \beta) d\alpha d\beta \\ (K_y^\varepsilon)^0 &= \frac{e^{-\tau_0 \eta}}{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi e^{-\tau_0 \sigma \sin^2 \beta \cos^2 \alpha} \times \\ &\quad (\sigma \sin^3 \beta \sin^2 \alpha + \eta \sin \beta) d\alpha d\beta \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

Ces intégrales peuvent être calculées par développement en série. Mais on peut exprimer $(K_x^\varepsilon)^0$ et $(K_y^\varepsilon)^0$ en fonction de K_x^0 et K_y^0 d'une façon immédiate et commode pour les calculs numériques.

Transformation des formules précédentes. — En effet si on développe en série l'intégrale :

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi e^{-\tau_0 \sigma \sin^2 \beta \cos^2 \alpha} \sin \beta \, d\alpha d\beta = 1 - \frac{1}{3} \tau_0 \sigma + \frac{1}{5} \frac{(\tau_0 \sigma)^2}{2!} - \dots$$

on constate que ce développement est identique à celui de l'expression :

$$\frac{1}{3} [K_x^0(\tau_0 \sigma) + 2K_y^0(\tau_0 \sigma)].$$

On peut alors écrire les formules (30) sous la forme suivante en introduisant la variable $\omega = \tau_0 \sigma$.

$$\left. \begin{aligned} (K_x^\varepsilon)^0 &= \frac{e^{-\tau_0 \eta}}{1 + 2\varepsilon} (K_x^0(\omega) + 2\varepsilon K_y^0(\omega)) \\ (K_y^\varepsilon)^0 &= \frac{e^{-\tau_0 \eta}}{1 + 2\varepsilon} \{K_y^0(\omega) + \varepsilon [K_x^0(\omega) + K_y^0(\omega)]\} \end{aligned} \right\} \quad (31)$$

On en déduit :

$$(\Delta(\tau_0)^\varepsilon)^0 = \frac{1}{3} \sigma e^{-\tau_0 \eta} \Delta(\omega)^0 \quad (32)$$

$$(\Pi(\tau_0)^\varepsilon)^0 = e^{-\tau_0 \eta} \Pi(\omega)^0 \left[1 - \frac{\eta}{3} D(\omega) \right] \quad (33)$$

$$D(\tau_0)^\varepsilon = \frac{\frac{1}{3} \sigma D(\omega)}{1 - \frac{\eta}{3} D(\omega)} \quad (34)$$

Ces formules résolvent le problème dans l'hypothèse d'un oscillateur spacial. Elles ramènent les calculs à ceux relatifs à un oscillateur linéaire.

Discussion des formules précédentes. — Les formules (32), (33) et (34) permettent de calculer les différents éléments du problème en fonction de τ_0 et pour chaque valeur de ε . Pour que l'échelle des abscisses ne diffère pas d'une valeur de ε à une autre, j'ai supposé que les éléments calculés se rapportent à des molécules qui ont les mêmes probabilités moyennes d'excitation, c'est-à-dire $B = C^0$. Pour chaque valeur de ε on peut alors tracer les courbes de variation de $(\Delta^\varepsilon)^0$, D^ε

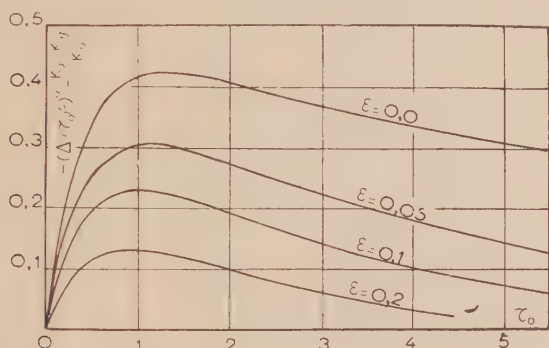


Fig. 5. — Courbes théoriques de variation du dichroïsme relatif en fonction de τ_0 pour différentes valeurs du paramètre d'anisotropie de l'oscillateur d'absorption ε .

et $(\Pi^\varepsilon)^0$ à la même échelle en fonction de $\tau_0 = l/B$. Ces familles de courbes sont reproduites sur les figures 5, 6 et 7 pour quelques valeurs du paramètre ε .

Le calcul de ces courbes est facilité par la forme que l'on a donnée aux formules (32), (33) et (34). Pour chaque valeur de ε on a calculé la valeur correspondante de ω et cherché par le calcul ou sur un graphique la valeur des éléments du problème simplifié correspondante à cette valeur de la variable. On les a utilisées ensuite pour le calcul numérique des formules (32), (33) et (34).

On voit que les courbes de variation de $(\Delta^\varepsilon)^0$, $(\Pi^\varepsilon)^0$ et D^ε , calculées pour différentes valeurs de ε , diffèrent très sensible-

ment, bien que leur allure générale reste la même. En particulier les valeurs du maximum du dichroïsme atteintes lors d'une insolation prolongée sont très différentes si on attribue

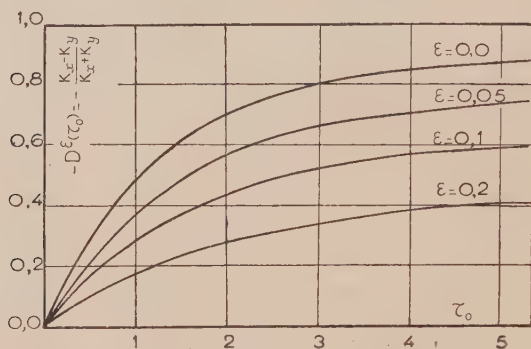


Fig. 6. — Courbes théoriques de variation de D^{ε} en fonction de τ_0 pour différentes valeurs du paramètre d'anisotropie de l'oscillateur d'absorption ε .

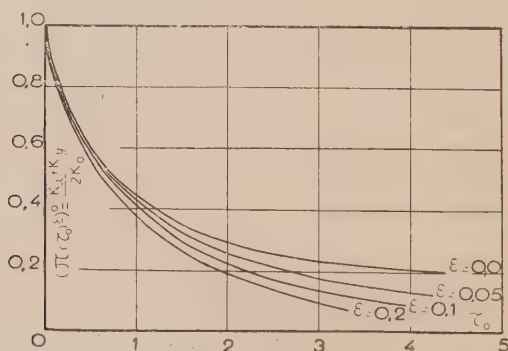


Fig. 7. — Courbes théoriques de variation du pâlissement relatif $(II^{\varepsilon})^0$ en fonction de τ_0 pour différentes valeurs du paramètre d'anisotropie de l'oscillateur d'absorption ε .

à la molécule étudiée des oscillateurs d'absorption d'anisotropie différente. J'ai représenté sur la figure 8 la variation de l'ordonnée du dichroïsme maximum atteint pendant une insolation en fonction de l'anisotropie de l'oscillateur.

On remarquera d'autre part que D^ε tend, pour des insolutions infinies, vers des valeurs limites qui sont des fonctions simples de ε , puisque l'on a :

$$\lim_{\tau_0 \rightarrow \infty} D^\varepsilon = -\frac{1-\varepsilon}{1+3\varepsilon}.$$

Mais comme D^ε tend lentement vers ces limites cette propriété ne semble pas présenter un intérêt dans l'étude que nous poursuivons. Notons enfin que $(\Pi^\varepsilon)^0$ dépend aussi de l'anisotropie d'absorption de la molécule.

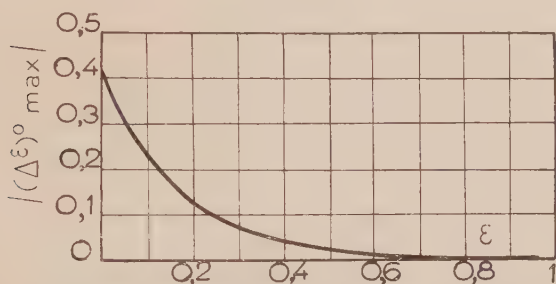


Fig. 8. — Courbe de variation de l'ordonnée du maximum de la courbe de variation du dichroïsme relatif, en fonction du paramètre d'anisotropie de l'oscillateur d'absorption ε .

Ces considérations montrent inversement que si l'on a effectué des mesures de photodichroïsme en fonction de la durée d'insolation on peut évaluer l'anisotropie de l'oscillateur attribué à la molécule en comparant les courbes expérimentales trouvées aux courbes théoriques. L'étude de la possibilité de cette évaluation est précisément le but de ce travail. Je discuterai l'interprétation des mesures expérimentales dans le chapitre suivant. Il semble nécessaire de se demander auparavant quelle valeur on peut attribuer à l'interprétation des mesures expérimentales, étant donné le caractère schématique des hypothèses qui sont à la base de la théorie.

Discussion de la théorie du photodichroïsme des colorants qui pâlissent à l'insolation.

Les hypothèses qui sont à la base de la théorie développée sont très schématiques et l'on doit se demander si elles se rapprochent assez de la réalité pour que la comparaison entre cette théorie et l'expérience ait un sens.

J'ai fait deux catégories d'hypothèses. La première concerne les propriétés des molécules du colorant étudié ; la deuxième les conditions expérimentales de l'étude du phénomène. En ce qui concerne la première qui comprend en particulier les propriétés spectrales des molécules et leur anisotropie d'absorption il y a lieu de se rendre compte si les hypothèses faites peuvent être étendues aux molécules réelles. En ce qui concerne la deuxième il y a lieu d'étudier la possibilité d'organiser les expériences de façon à s'en rapprocher le plus, ou, le cas échéant, d'évaluer les erreurs qui résultent du fait que l'on s'en écarte.

Propriétés spectrales des molécules. — D'après l'hypothèse faite sur les propriétés spectrales des molécules, lors de l'absorption seuls deux états énergétiques de la molécule interviennent : un état normal E_1 et un état excité E_2 . Le colorant n'absorberait dans ces conditions qu'une raie spectrale. Or les molécules qui peuvent être étudiées absorbent, dans un milieu solide et à température ordinaire, des bandes spectrales diffuses et généralement assez larges. Le mécanisme quantique responsable de cette absorption n'est pas exactement connu, mais il est certainement plus complexe que celui que nous avons admis dans notre théorie car la

largeur de la bande ne peut pas être attribuée uniquement à l'amortissement. Mais on peut se rendre compte que l'hypothèse schématique admise peut être étendue, en ce qui concerne le pâlissement, aux molécules absorbant des bandes diffuses.

A cet effet il y a lieu de rappeler les lois de pâlissement sous l'effet d'une insolation monochromatique. Ces lois ont été énoncées par F. Weigert (19) et peuvent être résumées de la façon suivante. Si l'on insole un colorant, qui pâlit à l'insolation, avec de la lumière monochromatique, pendant un temps très court, le colorant ne pâlit que pour la fréquence de la lumière d'insolation. Le « pâlissement est indépendant de la forme de la bande d'absorption et ne dépend que de la composition spectrale de la lumière d'insolation ». Si au contraire on insole le colorant pendant un temps assez long, il pâlit dans tout le domaine spectral dans lequel il absorbe, comme si sa concentration avait diminué. « Le pâlissement est indépendant de la composition de la lumière d'insolation et ne dépend que de la forme de la courbe d'absorption ». On ne pourrait pas discuter les conclusions de F. Weigert sans dépasser le cadre de ce mémoire et je me réserve d'y revenir ultérieurement. Mais il suffit de retenir des lois du pâlissement énoncées que pour des durées d'insolation longues en lumière monochromatique pour n photons absorbés, de fréquence quelconque, n molécules sont détruites comme si la concentration du colorant avait diminué de n molécules, sans que l'on ait à faire intervenir d'autres considérations.

Ces lois se rapprochent tout à fait des hypothèses schématiques faites et il semble que celles-ci peuvent être étendues au pâlissement des colorants étudiés par Weigert. Notons toutefois que les lois de Weigert ne sont peut-être pas établies d'une façon tout à fait satisfaisante et mériteraient d'être étudiées plus en détail. Elles semblent toutefois suffisamment bien fondées pour pouvoir être utilisées en première approximation. C'est à ce titre que nous étendrons l'hypo-

thèse faite sur les propriétés spectrales des molécules aux molécules réelles absorbant des bandes diffuses. Ces bandes se comportent en somme en première approximation, en ce qui concerne le pâlisement, comme des raies d'absorption très larges.

Remarques sur le pâlisement des colorants. — L'hypothèse concernant la réaction photochimique dont le produit est incolore semble facile à réaliser expérimentalement par le choix des colorants dont beaucoup satisfont à cette condition. Mais il y a lieu de noter que la condition que le passage $E_2 \rightarrow E_1$ soit impossible n'est probablement jamais rigoureusement satisfaite. Une fois au niveau E_2 les molécules reviennent au niveau E_1 avec une probabilité B' ou sont détruites dans une réaction photochimique avec la probabilité B'' , seules ces deux possibilités étant vraisemblables. Si la durée de vie à l'état E_2 est très courte ceci n'atteint en rien la validité de notre théorie, seulement le rendement quantique de la réaction est alors différent de 1.

Anisotropie d'absorption de la lumière. — Pour faciliter l'étude des propriétés anisotropes de l'absorption de la lumière par des molécules nous avons supposé qu'elles pouvaient être schématiquement représentées par un oscillateur électrique. Mais il n'est pas possible de préciser la nature de l'oscillateur qui intervient dans l'absorption et on le désigne sous le nom « d'oscillateur virtuel ». On admet que dans le cas des molécules « tout se passe comme si » la lumière était absorbée par un oscillateur virtuel de direction d'oscillation fixe par rapport à l'édifice moléculaire. Nous avons adopté ce point de vue en espérant obtenir, par cette étude, des renseignements plus précis sur cette propriété de la matière. Nous avons d'ailleurs jugé suffisant d'introduire dans les calculs un oscillateur spatial de Jablonski possédant la symétrie d'un ellipsoïde de révolution allongée. La théorie peut

s'étendre sans difficulté à un oscillateur possédant la symétrie d'un oscillateur elliptique de révolution aplati ou même un oscillateur plat, mais dans ce cas l'hypothèse de la symétrie de révolution paraît moins naturelle. D'ailleurs pour les premières applications l'hypothèse d'un oscillateur allongé paraît suffisante.

Discussion des conditions expérimentales. — Il semble possible de réaliser la majeure partie des conditions expérimentales imposées par la théorie. Nous verrons dans la partie expérimentale que la désorientation des molécules par agitation thermique n'intervient d'une façon gênante qu'après un temps considérable. Les couches colorées sont d'autre part isotropes et ne diffusent que très faiblement la lumière. Mais parmi les conditions expérimentales, une mérite d'être étudiée en détail, car si on s'écarte des hypothèses admises dans des limites raisonnables, à déterminer, les résultats ne sont pas faussés de beaucoup mais par contre les mesures considérablement facilitées.

J'ai supposé que la concentration N était faible et que la couche était peu absorbante, pour utiliser l'équation simplifiée (3). Or nous avons vu que le dichroïsme mesuré était d'autant plus grand, pour une anisotropie d'orientation donnée, que la couche était plus absorbante. Ces deux conditions sont contradictoires. Dans une couche absorbante l'équation (3) n'est plus applicable, l'intensité I du rayonnement variant suivant la direction de propagation à l'intérieur de la couche. J'ai signalé cette cause d'erreur dans une de mes publications (15); d'autre part G. Ungar a développé les calculs d'une façon complète dans une note aux *Comptes Rendus* (20). Mais ces calculs se présentent sous une forme compliquée et difficile à utiliser.

Je me propose de présenter ici ces calculs sous une forme plus simple et différente de celle de Ungar. J'en déduirai les limites raisonnables de compatibilité des conditions admises

dans la théorie avec celles qu'il y a lieu de réaliser pour effectuer de bonnes mesures expérimentales.

Lazareff (21) a montré que le pâlissement d'une couche colorée était en général donné par l'équation :

$$-\frac{dN}{dt} = \frac{I}{h\nu} (I_0 - I_t) \quad (35)$$

dans laquelle j'ai multiplié le deuxième membre par $\frac{I}{h\nu}$ afin de satisfaire aux conditions de dimensions. Dans cette équation les notations sont les mêmes que précédemment. La formule (35) peut être écrite de la façon suivante :

$$\frac{dN}{dt} = \frac{I_0}{h\nu} (1 - e^{-\chi}) \quad (36)$$

où $\chi = NlBh\nu$ pour une insolation en lumière naturelle. On en déduit l'équation différentielle :

$$\frac{dN}{1 - e^{-\chi}} = -\frac{I_0}{h\nu} dt \quad (37)$$

d'où l'on déduit en intégrant :

$$\chi = NlBh\nu = \log_e [1 + (e^{\chi_0} - 1)e^{-I_0 Bt}] \quad (38)$$

où χ_0 se rapporte à l'absorption de la couche avant l'insolation. Développons le log en série ; on a :

$$\chi = \left(\chi_0 + \frac{\chi_0^2}{2!} + \frac{\chi_0^3}{3!} \right) e^{-I_0 Bt} - \frac{1}{2} \left(\chi_0 + \frac{\chi_0^2}{2!} + \frac{\chi_0^3}{3!} \right)^2 e^{-2I_0 Bt} + \dots$$

ou encore :

$$\chi = \chi_0 e^{-I_0 Bt} + \frac{\chi_0^2}{2!} (e^{-I_0 Bt} - e^{-2I_0 Bt}) + \frac{\chi_0^3}{3!} (e^{-I_0 Bt} - 3e^{-2I_0 Bt} + 2e^{-3I_0 Bt}) + \dots \quad (39)$$

Si on insole en lumière polarisée il y a lieu d'introduire les

conditions d'anisotropie d'absorption et l'on trouve pour le dichroïsme :

$$\left. \begin{aligned} (\Delta^{\varepsilon}_I)^0 &= \frac{1}{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi \sigma \sin^3 \beta \cos 2\alpha e^{-\tau_0(\sigma \sin^2 \beta \cos^2 \alpha + \eta)} d\alpha d\beta \\ &+ \frac{1}{2\pi} \frac{\chi_0}{2!} \int_0^\pi \int_0^\pi (\sigma \sin^2 \beta \cos^2 \alpha + \eta) e^{-\tau_0(\sigma \sin^2 \beta \cos^2 \alpha + \eta)} \\ &\quad \sigma \sin^3 \beta \cos 2\alpha d\alpha d\beta \\ &- \frac{1}{2\pi} \frac{\chi_0}{2!} \int_0^\pi \int_0^\pi (\sigma \sin^2 \beta \cos^2 \alpha + \eta) e^{-2\tau_0(\sigma \sin^2 \beta \cos^2 \alpha + \eta)} \\ &\quad \sigma \sin^3 \beta \cos 2\alpha d\alpha d\beta + \dots \end{aligned} \right\} \quad (40)$$

Cette expression se transforme très simplement. On a en effet :

$$\left. \begin{aligned} (\Delta^{\varepsilon}_I)^0 &= (\Delta^{\varepsilon})^0 - \frac{\chi_0}{2!} \cdot \frac{d}{d\tau_0} [(\Delta^{\varepsilon}(\tau_0))^0 - \frac{1}{2} (\Delta^{\varepsilon}(2\tau_0))^0] \\ &+ \frac{\chi_0^2}{3!} \frac{d^2}{d\tau_0^2} [(\Delta^{\varepsilon}(\tau_0))^0 - \frac{3}{2} (\Delta^{\varepsilon}(2\tau_0))^0 + \frac{2}{3} (\Delta^{\varepsilon}(3\tau_0))^0] + \dots \end{aligned} \right\} \quad (41)$$

Cette formule, qui doit être considérée comme une correction à la formule (32) est plus simple que celle donnée par Ungar à condition de connaître la variation $(\Delta^{\varepsilon})^0$ et de ses dérivées. Les courbes de variation de photodichroïsme d'une couche absorbante sont plus aplaties que celles relatives à une couche peu absorbante. Mais le calcul montre que les corrections ne sont grandes que pour les petites valeurs de τ_0 . Au voisinage du maximum de la courbe du dichroïsme les corrections sont déjà petites. J'ai groupé dans le tableau suivant les valeurs du maximum du photodichroïsme pour le cas d'un oscillateur linéaire et pour quelques valeurs de χ_0 . Les corrections sont du même ordre de grandeur que celles calculées par Ungar.

χ_0	0,0	0,5	1	2
$\Delta^0_{I\max}$	0,425	0,423	0,418	0,40

Dans le cas d'un oscillateur spacial les corrections sont à peu près du même ordre mais comme le dichroïsme est plus faible elles prennent une importance plus grande. En définitive il semble donc légitime d'appliquer la théorie à des couches pour lesquelles la valeur de χ est inférieure à 1, en admettant que l'erreur ne dépasse pas 10/o pour le cas des oscillateurs linéaires et qu'elle est de l'ordre de 2 ou 30/o pour les oscillateurs moins anisotropes. Pour les cas où l'oscillateur serait très peu anisotrope il est prudent de ne pas appliquer la théorie à des couches pour lesquelles χ est plus grand que 0,5 à moins de calculer plus exactement la correction correspondante. Il se trouve donc que plus le dichroïsme relatif mesuré sera faible plus il y aura lieu d'étudier des couches d'absorption faible et par conséquent on se trouvera finalement dans des conditions assez défavorables.

Interprétation des mesures expérimentales par comparaison avec la théorie. — Nous avons vu que malgré leur caractère schématique les hypothèses que nous avons faites dans notre théorie semblent être conformes aux propriétés des molécules susceptibles d'être étudiées, ainsi qu'aux conditions expérimentales pouvant être réalisées. Il paraît donc légitime d'interpréter les résultats expérimentaux par comparaison avec la théorie. Cette interprétation nous fournira des renseignements sur l'anisotropie d'absorption de la lumière par les molécules étudiées.

En premier lieu il est nécessaire de s'assurer que l'allure générale des courbes expérimentales correspond bien à celles des courbes théoriques, car un processus plus compliqué que celui que nous avons prévu dans la théorie pourrait masquer le phénomène. Cette comparaison qualitative ne présente pas de difficultés. Si elle est favorable on peut tenter une comparaison quantitative.

Cette comparaison est plus délicate. Elle consiste à se rendre compte si les courbes théoriques et les courbes expé-

riméntales se superposent quand elles sont tracées à la même échelle. En premier lieu on tracera la courbe expérimentale du dichroïsme en fonction des durées d'insolation et l'on déterminera l'ordonnée du maximum de cette courbe. On déterminera alors en se servant de la courbe 8 la valeur correspondante du paramètre ϵ . En adoptant cette valeur de ϵ on pourra tracer les courbes théoriques qui doivent se rapporter aux courbes expérimentales. Ces courbes sont tracées comme nous l'avons vu en fonction de la variable $\tau_0 = Bt$. Pour tracer les courbes expérimentales et théoriques à la même échelle il faudrait déterminer I, B et éventuellement le rendement quantique du pâlissement. Ces mesures sont délicates. On peut les éviter en procédant de la façon suivante. On tracera les courbes expérimentales Δ^0 et D à la même échelle. On choisira ensuite pour la courbe théorique $(\Delta^\epsilon)^0$ une échelle des abscisses telle que cette courbe coïncide le mieux possible avec la courbe expérimentale Δ^0 . Si cette condition peut être réalisée d'une façon satisfaisante on tracera la courbe théorique D^ϵ à la même échelle que la courbe théorique $(\Delta^\epsilon)^0$. Si alors les courbes théoriques et expérimentales D^ϵ et D coïncident bien elles aussi on pourra conclure à une bonne concordance de la théorie avec l'expérience. Cette comparaison fournit, par le choix de ϵ que l'on est obligé de faire, une détermination de l'anisotropie d'absorption des molécules étudiées.

Si la concordance quantitative est déjà établie il suffira, pour évaluer l'anisotropie d'absorption des molécules d'un colorant, de déterminer l'ordonnée du maximum de la courbe expérimentale du dichroïsme et de lire sur la courbe 8 la valeur correspondante de ϵ .

En définitive on peut conclure que l'étude du photodichroïsme des colorants qui pâlissent à l'insolation fournit un moyen d'étudier l'anisotropie d'absorption de la lumière par les molécules de ces colorants et de la caractériser par la valeur numérique d'un facteur d'anisotropie ϵ .

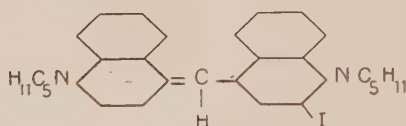
Principe et méthodes des mesures expérimentales.

Dans l'étude expérimentale du photodichroïsme j'ai eu à mettre au point d'une part la préparation des couches colorées, d'autre part les mesures elles-mêmes comportant : 1° la réalisation d'insolations en lumière polarisée toujours comparables à elles-mêmes ; 2° la mesure du dichroïsme ; 3° la mesure des courbes d'absorption des couches étudiées.

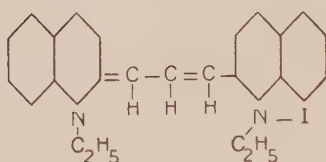
Préparation des couches support en collodion. — J'ai étudié exclusivement comme support des couches colorées le collodion, lequel d'après les indications de Weigert et ses élèves semble le mieux adapté à l'étude du photodichroïsme. Certaines couches ont été préparées de la manière classique indiquée par Lazareff (22) et Weigert (10, 12). On prépare à cet effet une solution concentrée (jusqu'à 30 o/o) de collodion dissous dans un mélange à volumes égaux alcool-éther. On verse cette solution sur une plaque de verre ($4,5 \times 6 \text{ cm}^2$) très propre, plane et horizontale. On laisse sécher à l'abri de poussières et de courants d'air. Par suite de l'évaporation de la solution il se dépose une couche de collodion fine et homogène. Ces couches sont isotropes et transparentes bien que par réflexion l'on aperçoive sur leur surface une structure cellulaire produite sans aucun doute par les tourbillons cellulaires de convection de M. Bénard. Ces couches présentent l'inconvénient d'être très minces. J'ai évalué leur épaisseur à environ 0,02 mm. en moyenne mais ce nombre indique seulement un ordre de grandeur.

Dans certaines expériences il est nécessaire de réaliser des couches de collodion de différentes épaisseurs assez grandes. La préparation de ces couches est délicate car elles sont souvent troubles, ou anisotropes ou enfin susceptibles de le devenir sous l'effet d'efforts très petits. J'ai pu réaliser des couches de collodion épaisse de 0 mm. 1 à 1 mm. environ et en même temps parfaitement isotropes et transparentes. Pour obtenir une couche épaisse avec le collodion il y a lieu de procéder de la façon suivante : on mélange 1 à 2 cm³ de glycérine bidistillée avec 19 à 18 cm³ d'alcool ; après avoir bien agité et attendu que le mélange se soit fait parfaitement, on mélange deux unités de volume de cette solution avec environ une unité de volume de la solution de collodion préparée de la façon habituelle. On verse ensuite une certaine quantité de ce dernier mélange sur une plaque de verre plane et horizontale, sur laquelle on a collé au collodion un cadre d'environ 5 mm. de hauteur. On laisse ensuite évaporer à température ambiante sous un couvercle placé par-dessus la plaque afin que l'évaporation se fasse très lentement. Après quelques heures d'évaporation on sépare avec précaution le cadre de la couche et de la plaque de verre. On enlève alors le cadre et on laisse évaporer. La couche déjà solide à la surface est à ce moment encore assez fluide au voisinage de la plaque. Si on ne prenait pas la précaution de la séparer du cadre elle se décollerait et resterait attachée au cadre en présentant des tensions et des biréfringences très fortes. Après 24 à 48 heures on peut utiliser la couche ainsi préparée. Elle n'est pas de consistance tout à fait solide, mais très faiblement gélatineuse. Certaines d'entre elles continuent d'ailleurs à évoluer et transpirent au bout d'un temps assez long un liquide visqueux (probablement la glycérine en excès) qui apparaît en fines gouttelettes sur la surface en formant des dessins géométriques réguliers qui sont vraisemblablement en connection avec la structure cellulaire de la surface.

Coloration des couches support. — J'ai étudié un certain nombre de colorants mais tout particulièrement la cyanine, le pinacyanol et l'éosine qui pâlisent facilement à l'insolation. Les formules des deux premiers corps sont (d'après les Tables de F. M. Rowe) celles données sur la figure 9. L'éosine très pure provenait de Poulenc. La cyanine et le pinacyanol ainsi que d'autres isocyanines m'ont été aimablement envoyés par M. le professeur Seyewetz et étaient pré-



Cyanine



Pinacyanol

Fig. 9.

parés dans son laboratoire. Mais dans un grand nombre de mesures j'ai aussi utilisé de la cyanine de provenance ancienne, attribuée à Hœchst. Ces corps ont été mis à ma disposition comme très purs, mais il m'a été impossible de contrôler moi-même leur pureté.

Pour colorer les couches support en collodion j'ai procédé de la façon suivante. On prépare une solution alcoolique de $2 \cdot 10^{-4}$ g./cm³ ou 10^{-4} g./cm³ de chaque colorant à étudier. Après séchage complet d'une couche support on répand 1 cm³ de cette solution sur la couche, qui l'imbibe. Après séchage la couche est uniformément colorée dans la

partie centrale ; mais par contre la coloration sur les bords est assez peu uniforme.

En général il n'a pas été possible de mélanger la solution de colorant avec la solution de collodion pour obtenir une coloration plus uniforme ⁽¹⁾, car le mélange est incolore.

Les courbes d'absorption des cyanines que j'ai utilisées sont très analogues à celles publiées par Lazareff et Weigert. Elles sont sensiblement les mêmes que dans des solutions alcooliques. Mais le coefficient d'absorption en valeur absolue semble dépendre un peu de la composition de la couche ou de la durée de séchage de celle-ci précédant la coloration.

La comparaison de l'absorption des couches épaisses et minces, qui sont préparées d'une façon différente, n'a pas pu être faite rigoureusement. Les couches épaisses sont généralement concaves à cause du cadre que l'on utilise lors de leur préparation ; les couches minces sont au contraire légèrement convexes au voisinage des bords. Quand on répand sur la couche la solution de colorant, les effets de capillarité sur les bords de la couche produisent une coloration plus intense pour les couches minces, plus faible pour les couches épaisses. Les deux couches étant colorées avec le même volume de solution de colorant, celui-ci ne se répartit pas de la même façon à l'intérieur de la couche dans les deux cas. Mais une évaluation approximative de cet effet conduit à admettre que le coefficient moléculaire d'absorption du colorant est probablement du même ordre de grandeur dans les deux cas.

Les courbes d'absorption trouvées sont reproduites sur les figures 15, 16, 17 dans le Chapitre suivant concernant les résultats expérimentaux de ce travail. Dans les couches épaisses le pinacyanol présente une belle fluorescence rouge.

(1) Il est possible d'utiliser cette technique avec des solutions de collodion très diluées d'alcool.

Dispositif d'insolation. — Les insulations étaient effectuées en lumière blanche d'une lampe de projection S_1 de 250 watts (voir fig. 10). Les filaments en forme de spirale de cette lampe sont disposés dans un plan qui était légèrement oblique au faisceau utilisé, de sorte que de la plage insolée il était vu presque par la tranche. Un objectif en projetait l'image à environ 5 m. La plage insolée était placée derrière un diaphragme d , de 5 mm. de diamètre qui se trouvait environ à 50 cm. de l'objectif. Ce diaphragme était très uniformément éclairé. Un glazebrook placé devant le diaphragme polarisait d'une façon complète la lumière.

La lampe était alimentée avec une batterie d'accumulateurs sous 110 volts ce qui assurait un flux lumineux très sensiblement constant. Une cellule à couche d'arrêt munie d'un verre neutre pouvait être placée toujours dans la même position derrière le diaphragme, à la place de la couche étudiée. On effectuait ainsi avant et après chaque insolation, la lampe étant stabilisée après allumage, une mesure du flux reçu par la plage insolée. Cette mesure ne donnait pas la valeur absolue du flux reçu mais permettait de comparer une insolation à une autre, de constater leur identité ou de tenir compte de leur différence. La cellule elle-même était comparée à une deuxième cellule témoin pendant la durée de l'étude.

Les temps de pose étaient mesurés avec un chronomètre ou simplement avec une bonne montre. Les insulations duraient de quelques minutes à plus de 10 heures. Les flux lumineux étaient constants durant l'insolation. Mais d'une insolation à une autre ils pouvaient présenter des petits écarts. Comme la quantité à mesurer est le produit It , on a tenu compte de ces écarts en modifiant en conséquence le temps de pose ; It était rapporté toujours à la même unité de mesure.

Principe de mesure du dichroïsme. — Le coefficient d'absorption d'un milieu dichroïque dépend de la polarisation de la lumière absorbée. Si elle est polarisée rectilignement le coefficient d'absorption est maximum pour une direction de vibration 1 du vecteur électrique de la lumière incidente et minimum pour une direction de vibration 2 à angle droit de 1.

Soient K_1 et K_2 les coefficients d'absorption correspondant respectivement à ces deux directions de vibration. Considérons une radiation vibrant suivant une direction faisant un angle α avec 1 à l'entrée du milieu dichroïque. Les composantes de cette vibration suivant 1 et 2 sont :

$$A_1 = A_0 \cos \alpha$$

$$A_2 = A_0 \sin \alpha.$$

Les intensités correspondant à ces deux composantes sont :

$$I_1^0 = A_0^2 \cos^2 \alpha$$

$$I_2^0 = A_0^2 \sin^2 \alpha.$$

Si à l'entrée du milieu dichroïque $\alpha = \pi/4$, ces deux quantités sont égales. Mais à la sortie du milieu dichroïque elles ne le sont plus car on a :

$$I_1 = I_0 e^{-K_1 l} \quad \text{et} \quad I_2 = I_0 e^{-K_2 l}.$$

Or comme $K_1 \neq K_2$, $\alpha \neq \pi/4$. Posons $\alpha = \pi/4 + \delta$. On a alors :

$$\frac{I_2}{I_1} = e^{(K_1 - K_2)l} = \frac{1 - \cos^2 \left(\frac{\pi}{4} + \delta \right)}{1 + \cos^2 \left(\frac{\pi}{4} + \delta \right)}$$

ou encore en posant $\Delta = (K_1 - K_2)l$:

$$\Delta = \log_n \frac{1 + \sin 2\delta}{1 - \sin 2\delta}.$$

Le développement en série du log donne finalement :

$$\Delta = 2 \left[\sin 2\delta + \frac{\sin^3 2\delta}{3} + \frac{\sin^5 2\delta}{5} + \dots \right] \quad (42)$$

J'ai montré que pour rester dans le cadre de la théorie du photodichroïsme il y a lieu d'étudier des couches peu absorbantes. Dans les expériences que j'ai effectuées 2δ était inférieurs à 5° ou 6° . Dans ces conditions on peut se limiter au premier terme du développement (42) et l'on a :

$$\Delta = 2 \sin 2\delta \quad (43)$$

ou encore si δ est suffisamment petit :

$$\Delta = 4\delta$$

formules données par MM. A. Cotton et H. Mouton (18).

Si la direction de vibration du vecteur électrique de la lumière incidente est à 45° de 1 et 2, on voit que la mesure de l'angle δ dont on a tourné la direction de vibration du vecteur électrique en traversant le milieu dichroïque, donne la quantité $(K_1 - K_2)l$ par laquelle on caractérise le dichroïsme. Les mesures de celui-ci se ramènent donc à des mesures polarimétriques. Le signe du dichroïsme dépend évidemment d'une convention. Dans l'étude des dichroïsmes artificiels, comme nous l'avons dit, on prend pour la direction 1 celle suivant laquelle on applique l'effet qui perturbe l'isotropie initiale du milieu. Nous prendrons avec Weigert pour direction 1 celle du vecteur électrique de la lumière d'insolation.

Mesures polarimétriques. — L'installation polarimétrique était classique comme l'indique la figure 10 ; elle comprenait une source S_2 identique à S_1 , un objectif O_1 , un monochromateur M, un deuxième objectif O_2 , un polariseur P et un analyseur A à pénombre, muni d'une lame demi-onde en quartz (retard de $0,26 \mu$). Les fentes du monochromateur étaient également ouvertes et correspondaient à environ $0,01 \mu$ dans le milieu du spectre visible. Dans le but de gagner de la lumière on a opéré en lumière convergente ; l'extinction entre glazebrooks croisés était très bonne.

Malgré l'absorption des corps étudiés l'angle de pénombre variable pouvait être pris généralement assez petit et il était facile d'atteindre dans les mesures la précision de 1'.

Les mesures du dichroïsme étaient organisées de la façon suivante. La couche étudiée était montée sur un châssis Ch, muni de deux glissières à angle droit, à crans d'arrêts, permettant de faire, sur une plaque de $4,5 \times 6 \text{ cm}^2$, douze poses sur des plages différentes, ou encore de substituer à la plaque étudiée une plaque témoin incolore. Ce châssis était placé derrière le diaphragme d , déjà mentionné, qui délimitait la plage étudiée. Le diaphragme et le châssis étaient montés sur un cercle divisé C_1 permettant de les faire tourner autour du faisceau sorti du monochromateur. Le diaphragme d était centré sur C_1 . Ce dispositif était placé entre l'analyseur et le polariseur.

Lors de l'insolation le cercle divisé C_1 portant la plaque étudiée était placé à la division 45° . Après l'insolation le polarisateur restant immobile on faisait tourner la plaque de 45° autour de l'axe optique en marquant sur C_1 la division 0° et on effectuait une série d'égalisations à l'analyseur. On tournait ensuite le cercle C_1 de 90° en marquant la division 90° et on effectuait une nouvelle série d'égalisations. Dans cette deuxième série de mesures on intervertissait donc les positions des axes 1 et 2 par rapport au vecteur électrique $\vec{e}$ du rayonnement incident. Si donc dans la première série de mesures $\vec{e}$ tournait de δ en traversant la couche dichroïque, il tournait de $-\delta$ dans la deuxième. La différence des deux angles lus sur le cercle de l'analyseur C_2 lors des deux séries de mesures donnait 2δ . Les mesures portaient donc sur un angle deux fois plus grand que dans les mesures de dichroïsme habituelles et la précision en était augmentée.

Mesures du coefficient d'absorption. — J'ai introduit dans la partie théorique le dichroïsme relatif $(K_x - K_y)/K_0$ indé-

pendant du coefficient d'absorption avant l'insolation. $(K_x - K_y)l$ étant donné par les mesures polarimétriques, pour calculer le dichroïsme relatif correspondant il était nécessaire de mesurer le produit K_0l relatif à la couche étudiée avant de l'insoler. D'autre part pour calculer D il y avait également lieu de mesurer la valeur de $1/2 (K_x + K_y)l$ relative à la couche après insolation.

J'ai effectué les mesures d'absorption de la façon suivante. L'image monochromatique de la fente de sortie du monochromateur M était projetée sur le diaphragme d . Une cellule à couche d'arrêt pouvait être placée derrière la couche étudiée. Le courant de la cellule était envoyé dans un galvanomètre G sensible à 10^{-8} amp. Les déviations du galvanomètre étaient lues sur une échelle placée à 4 m. de celui-ci. La source était alimentée avec une batterie d'accumulateurs et était très constante de sorte que les indications de la cellule étaient remarquablement stables. Au moyen de l'une des glissières déjà mentionnées du châssis Ch , on pouvait placer entre la cellule et la source soit la plage étudiée de la couche colorée soit une couche incolore. Les courants débités par la cellule étaient sensiblement proportionnels à l'énergie reçue, celle-ci étant très faible. Les intensités de la lumière monochromatique sortant d'une couche colorée ou incolore étaient donc proportionnelles aux élongations lues sur l'échelle du galvanomètre, ce qui donnait Kl moyennant le calcul du $\log_e I/I_0$. Les élongations étaient de l'ordre de 150 à 200 mm. dans la zone du maximum de sensibilité de la cellule.

Durant les mesures d'absorption et les mesures polarimétriques effectuées avec des flux monochromatiques faibles les couches colorées ne pâlisssaient pas. Les mesures photoélectriques d'absorption donnaient des résultats identiques à ceux obtenus par des mesures visuelles. Je m'en suis assuré en mesurant les mêmes courbes d'absorption avec le montage spectro-photoélectrique et avec un spectro-photomètre Kœnigs-Martins. Les courbes obtenues étaient superposables avec la précision des mesures spectro-photométriques.

L'installation de mesures. — Les dispositifs permettant d'effectuer les différentes mesures dont j'ai donné le principe étaient groupés dans une seule installation. Son schéma est donné sur la figure 10. On y a représenté en S_1 et S_2 les deux lampes sources servant à l'insolation et aux mesures; en O_1 un objectif projetant l'image des spirales de la lampe S_2 près de la fente d'entrée f_1 du monochromateur M ⁽¹⁾. En P_r on a représenté un prisme à réflexion totale escamotable. Il

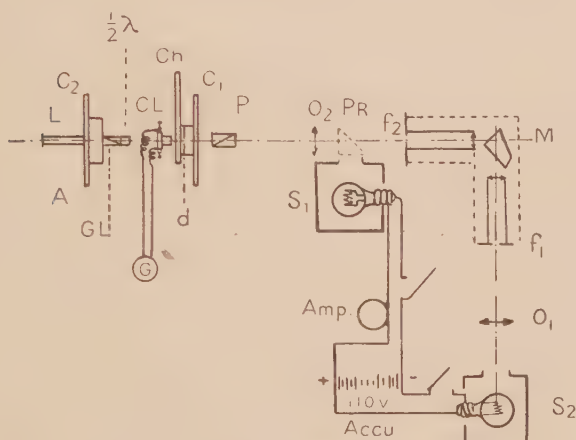


Fig. 10. — Schéma du montage utilisé.

servait pendant les insolutions et était escamoté pendant les mesures. Un objectif O_2 formait l'image de la fente de sortie du monochromateur f_2 au voisinage de la plaque pendant les mesures, et celle de S_1 à 4 ou 5 m. pendant les insolutions. Le polariseur glazebrook P polarisait la lumière lors des insolutions et des mesures polarimétriques; il était escamoté pendant les mesures photométriques. On a représenté en C_1 le cercle divisé portant le châssis Ch . En Cl on a représenté

⁽¹⁾ Le spectre délimité par la deuxième fente f_2 était uniforme suivant la hauteur de celle-ci, l'image des spirales de S_2 n'étant pas tout à fait au point sur f_1 .

la cellule photoélectrique escamotable servant avec un verre neutre aux mesures du flux d'insolation, sans verre neutre aux mesures d'absorption et en G le galvanomètre. Enfin l'installation comprenait en A l'analyseur qui se composait d'un glazebrook G₁, d'une lame demi-onde $1/2 \lambda$ et d'une lunette L. G₁, $1/2 \lambda$ et L étaient montés sur un cercle divisé de précision C₂. Toute l'installation excepté le monochromateur et les sources était montée sur un banc d'optique.

Description d'une mesure complète. — Les mesures relatives à chaque plage d'une couche étaient organisées de la façon suivante. On plaçait la plaque étudiée dans le châssis et la cellule en position de mesure. On couvrait le diaphragme *d* et on repérait le zéro de la cellule. On escamotait le prisme P_r et le polariseur P et on allumait alors la source S₂. Après un certain temps, celle-ci se stabilisait et envoyait dans le monochromateur un flux lumineux très constant. On découvrait alors le diaphragme *d* et on réglait la longueur d'onde du monochromateur. On faisait alors des lectures du courant émis par la cellule en plaçant devant elle successivement la plaque incolore et la plaque colorée dans la position correspondant à la plage de numéro *n*. En répétant à plusieurs reprises la mesure, on ramenait les deux plaques devant la cellule toujours dans la même position et on déterminait les moyennes des élongations du galvanomètre. Ces moyennes concordaient à quelques dixièmes de millimètre près ce qui témoignait d'une constance suffisante de la source et de la cellule. On changeait alors la longueur d'onde au monochromateur (généralement de 0,01 μ) et on poursuivait ainsi la détermination de la courbe d'absorption de la couche colorée. Cette courbe une fois déterminée on reprenait à titre de contrôle quelques points pour s'assurer que la couche n'avait pas pâli pendant les mesures.

On éteignait alors la source S₂ et on remplaçait le prisme et le polariseur à leur place. On munissait la cellule du verre

neutre et on plaçait devant elle la plaque incolore. On allumait alors la source S_1 . On attendait qu'elle se soit stabilisée et on notait l'élongation du galvanomètre de la cellule. On couvrait le diaphragme d et on plaçait la plaque colorée en position n° n et le cercle divisé C_1 à 45° . On découvrait alors le diaphragme d en notant le temps. Une fois la durée d'insolation voulue écoulée, on éteignait la source S_1 en notant de nouveau le temps.

Après la pose on escamotait le prisme P_r , on rallumait la source S_2 et on effectuait des mesures polarimétriques le cercle divisé C_1 étant successivement à la division 0° et 90° . Les mesures polarimétriques étaient effectuées exactement pour les mêmes longueurs d'onde que les mesures d'absorption.

En reprenant encore les mêmes longueurs d'onde on effectuait ensuite de nouvelles mesures d'absorption, le polariseur P étant escamoté. Celles-ci étaient pratiquement indépendantes de la division lue sur le cercle C_1 supportant la plaque bien que la couche colorée soit devenue anisotrope après l'insolation.

Cette série de mesures fournissait toutes les données nécessaires à l'étude en question. Dans certaines études les mesures ont été simplifiées soit que l'on n'ait pas mesuré l'absorption après l'insolation, soit que l'on n'ait pas jugé nécessaire d'effectuer des mesures pour plusieurs longueurs d'onde, mais seulement pour celles correspondant au maximum de la bande d'absorption.

Discussion de la précision des mesures. — Les mesures effectuées suivant le principe et avec l'installation décrits étaient bien reproductibles. Toutefois dans certaines mesures l'erreur pouvait atteindre 5 o/o. Nous en avons éliminé quelques autres, plus mauvaises, faites dans des conditions expérimentales particulièrement défavorables.

Dans les conditions normales les mesures d'absorption

avec notre installation photométrique étaient confirmées par des mesures visuelles. On pouvait admettre une erreur inférieure à 1 0/0. Cette précision était certainement réalisée dans la plupart des mesures d'absorption avant l'insolation. Elle était moins bonne par contre après l'insolation, les couches étant devenues très peu absorbantes. Enfin les mesures étaient moins précises sur les bords des bandes d'absorption où l'absorption devient petite et aux extrémités du spectre visible où les cellules utilisées étaient moins sensibles. Pour ces raisons il a été impossible d'effectuer des mesures de pâlissement sur des couches déjà peu absorbantes avant l'insolation.

Les lectures polarimétriques étaient faites à 1 minute près de sorte que l'erreur absolue sur 2δ est de l'ordre de 2 minutes. Mais cet angle n'est connu avec une précision suffisante que s'il est grand. Pour les couches peu absorbantes ou peu dichroïques l'erreur relative était de 3 à 5 0/0 environ. De plus un effet parasite particulièrement sensible pour le pinacyanol ou en général pour des couches absorbantes, diminuait la précision des mesures. J'ai mentionné que les couches colorées devenaient non seulement dichroïques mais aussi biréfringentes. Cette biréfringence n'atteint des valeurs appréciables que de part et d'autre du maximum de la bande d'absorption comme l'a montré Zocher (6). Dans certains cas elle a considérablement diminué la précision des égalisations des plages dans l'analyseur. Pour éliminer cette biréfringence, il y a lieu d'étudier des couches relativement peu absorbantes. Je me suis finalement astreint à étudier des couches pour lesquelles le produit Kl au maximum de la bande d'absorption ne dépassait pas 0,7.

Les mesures polarimétriques ont montré que le dichroïsme variait beaucoup en fonction de la longueur d'onde. Pour m'assurer qu'une erreur systématique ne faussait pas les mesures j'ai effectué des mesures de contrôle en produisant une rotation artificielle du plan de polarisation de la lumière

sortant du polariseur en disposant une pile de lames convenablement orientée entre celui-ci et l'analyseur. Les mesures ont montré que l'angle de rotation ainsi produit était à peu près indépendant de la longueur d'onde. Ceci excluait la possibilité de causes d'erreur dues à l'installation.

Enfin il y a lieu de noter que pour gagner en lumière les fentes du monochromateur étaient assez largement ouvertes ; mais, les mesures d'absorption et de dichroïsme étant faites dans des conditions identiques. Le réglage de la longueur d'onde moyenne au tambour du monochromateur pouvait être fait avec une précision de l'ordre de 0,01 de la largeur de la tranche spectrale transmise, et n'introduisait pas d'erreur notable.

La mesure des durées d'insolation était faite avec une précision superflue. Mais il y a lieu de noter que le contrôle de la constance du rayonnement de la source n'était pas rigoureusement surveillée pendant toutes les poses, dont certaines atteignaient 15 heures. Bien que ce rayonnement fût toujours trouvé constant pendant une insolation, des variations accidentelles auraient pu échapper. Ces variations pouvaient introduire une certaine incertitude dans la détermination du produit It .

En définitive il semble que l'on peut admettre une erreur sur la détermination de Δ ne dépassant pas 5 o/o, sur la détermination de D de l'ordre de 5 o/o, sur la mesure des courbes d'absorption de l'ordre de 1 o/o et enfin sur les mesures de It ne dépassant pas 1 o/o. Il est toutefois vraisemblable que le phénomène se prêterait à des mesures plus précises.

Résultats expérimentaux.

Pâlisement des colorants étudiés. — Dans une première étude je me suis assuré que le pâlisement des colorants étudiés ne dépend que de la forme de la courbe d'absorption. Le colorant aurait pu, en effet, contenir des impuretés qui, ou bien n'aurait pas pâli après insolation, ou bien aurait

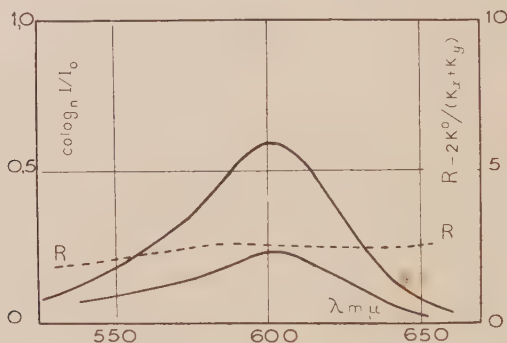


Fig. 11. — Courbes d'absorption de la cyanine avant et après une insolation, et courbe de variation du rapport des ordonnées des deux courbes précédentes.

donné par réaction photochimique un produit coloré. Ce fait aurait faussé la mesure car K_0 , K_x et K_y auraient dépendu de deux corps n'ayant pas les mêmes propriétés photochimiques.

J'ai donc construit pour les colorants étudiés les courbes donnant pour une même longueur d'onde le rapport des coefficients d'absorption avant et après l'insolation. Si le colorant pâlit normalement cette courbe doit être sensiblement une droite parallèle à l'axe λ .

C'est effectivement le cas pour la cyanine et le pinacyanol.

Sur la figure 11 j'ai reproduit à titre d'exemple les courbes d'absorption (en trait plein) de la cyanine avant l'insolation et après l'insolation et enfin (en traits interrompus) le rapport R des ordonnées de la première courbe à la deuxième. On voit que cette courbe n'est pas tout à fait une droite mais elle ne s'en écarte que très peu.

Pour l'éosine, par contre, la courbe R s'écarte davantage d'une droite, de sorte que les propriétés de ce corps ne sont pas tout à fait conformes aux hypothèses de la théorie. Les mesures sur l'éosine doivent donc être interprétées avec une certaine prudence.

Résultats qualitatifs. — Une première étude expérimentale a montré que pour tous les colorants étudiés le dichroïsme résultant d'une insolation en lumière polarisée rectilignement était négatif, $K_x < K_y$, comme le prévoit la théorie. Dans les mesures décrites le vecteur électrique de la vibration sortant du polariseur tourne, en traversant la couche devenue dichroïque, de façon à se rapprocher de la direction suivant laquelle il vibrait au moment de l'insolation.

La comparaison qualitative des courbes théoriques avec les courbes expérimentales montre qu'elles ont la même allure générale.

Les dichroïsmes mesurés peuvent atteindre des valeurs considérables si l'on étudie des couches très absorbantes. J'ai mesuré pour la cyanine, pour une longueur d'onde voisine de celle correspondant au maximum de la bande d'absorption des rotations 2δ de l'ordre de 10° . Pour ce colorant le photodichroïsme est donc un « gros » phénomène. Il est à peu près aussi important pour le pinacyanol ; par contre pour l'éosine l'effet observé est beaucoup moins important.

Mais les couches très absorbantes ne se prêtent pas à une étude quantitative comme nous l'avons montré. Pour une telle étude les rotations sont beaucoup plus faibles, de l'ordre de 3° pour la cyanine.

Effet de désorientation spontanée. — La théorie suppose que les molécules restent immobiles pendant l'insolation et les mesures. Il se trouve que cette condition est très bien remplie pour des couches minces qui sont de consistance solide. J'ai reproduit sur la figure 12 la variation avec le temps du dichroïsme et du coefficient d'absorption d'une couche insolée teinte à la cyanine. On voit que le dichroïsme ne diminue que très faiblement avec le temps ⁽¹⁾. La désorientation est donc faible et l'on se rend compte qu'elle

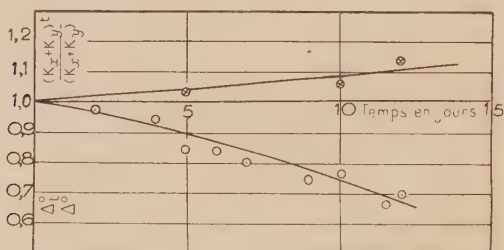


Fig. 12. — Courbes de variation relative du photodichroïsme et du coefficient d'absorption en fonction du temps dans l'obscurité.

n'affecte pas la précision des mesures si celles-ci sont effectuées aussitôt après l'insolation. Le coefficient d'absorption mesuré après l'insolation croît légèrement avec le temps.

Dans des couches épaisses qui sont de consistance un peu gélatineuse, surtout si on les étudie avant séchage complet, la désorientation peut être considérable même pendant la durée de l'insolation. Pour une telle couche colorée avec de la cyanine j'ai trouvé un dichroïsme plus faible que dans une couche mince, toutes autres choses étant égales. Quinze heures après l'insolation ce dichroïsme avait diminué d'environ 15 o/o et continuait à évoluer dans le même sens avec

⁽¹⁾ Les points portés sur les courbes de la figure 12 ne se rapportent pas tous à une même plage.

le temps. Pour ces couches il y a donc lieu d'attendre le séchage aussi complet que possible et d'étudier le dichroïsme aussitôt après l'insolation. On pourra d'ailleurs, en étudiant l'évolution du dichroïsme avec le temps, corriger cette influence de la « désorientation » pendant l'insolation elle-même.

Etude systématique du photodichroïsme et du pâlissement en fonction de la durée d'insolation. — La théorie permet de prévoir la variation du photodichroïsme et du pâlissement en fonction de la durée d'insolation. L'étude expérimentale de cette variation permet de faire la comparaison entre la théorie et l'expérience et d'en déduire, si elles concordent, le rapport ε caractérisant l'anisotropie d'absorption des molécules étudiées. Cette étude expérimentale a donc une importance particulièrement grande dans ces recherches et j'y ai apporté un soin particulier.

J'ai effectué des mesures très précises sur la cyanine, qui se prête très bien à cette étude, et j'ai obtenu des résultats très cohérents et reproductibles (23). Le photodichroïsme et l'absorption étaient mesurés pour la longueur d'onde correspondant au maximum de la courbe d'absorption. J'ai étudié en particulier trois couches d'absorptions différentes. J'ai réuni dans le tableau suivant les valeurs moyennes de χ_0 de ces couches pour $\lambda_{\max.} = 0,60 \mu$. Sur chaque couche j'ai étudié autant de plages que l'uniformité de la coloration le permettait. D'une plage à une autre les valeurs de $\chi_{0\lambda} = 0,6 \mu$ présentaient des petites différences dont j'ai tenu compte dans le calcul de Δ . Mais j'ai porté dans le tableau une valeur moyenne pour toute la plage.

Numéro de la plaque	C. 007	C. 008	C. 009
$\chi_{0\lambda} = 0,6 \mu$	1,0	0,9	0,16
Marque des points sur la fig. 13	$\oplus$	$\odot$	$\triangle$

Les deux premières plaques sont un peu trop absorbantes ce qui leur fait un peu dépasser le domaine d'application correcte de la théorie. Mais par contre elles se prêtent à de bonnes mesures de χ après l'insolation, ce qui a justifié leur choix. La troisième est un peu trop peu absorbante. Elle est particulièrement adaptée à la comparaison de la courbe du dichroïsme avec la théorie. Il n'a pas été possible d'effectuer des mesures suffisamment précises du coefficient d'absorption après l'insolation. Les résultats des mesures sont reproduits sur la figure 13. Sur chaque plaque j'ai effectué une série de mesures sur un certain nombre de plages. Les moyennes de ces séries de mesures sont représentées par les points marqués de la même façon. Chaque point se rapporte à une durée d'insolation et une plage distincte. Pour chaque plage j'ai calculé Δ^0 et D . Les points marqués différemment se rapportent à des plaques différentes. Pour la plaque C. 009, comme nous l'avons dit, les calculs de D n'ont pas pu être faits. Les durées d'insolation portées en abscisses ne sont pas des temps réellement mesurés mais des temps corrigés pour tenir compte des changements de l'intensité de la lumière. L'échelle des abscisses est définie par la relation $I_0 \times t' = I \times t = \tau'$, où I_0 est l'intensité prise comme unité, t' le temps de pose calculé, I et t l'intensité et le temps de pose réellement mesurés.

Les deux courbes tracées en trait plein sont celles qui paraissent le mieux représenter les résultats expérimentaux obtenus. J'ai calculé d'autre part les courbes théoriques

$(\Delta^\varepsilon)^0$ et D^ε pour $\varepsilon = 0,165$ valeur du paramètre pour lequel le maximum du dichroïsme est sensiblement égal à celui de la courbe expérimentale correspondante. J'ai choisi une échelle d'abscisses telle que la courbe $(\Delta^\varepsilon)^0$ se superpose le mieux avec la courbe expérimentale. La courbe D^ε a été tracée à la même échelle. On voit que les deux courbes théoriques tracées en traits interrompus concordent très bien avec les courbes expérimentales correspondantes. L'accord est surtout bon pour la courbe de dichroïsme relative à la plaque C.009 qui est la

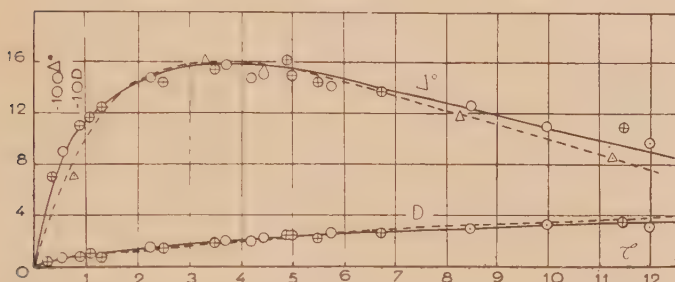


Fig. 13. — Courbes expérimentales et théoriques ($\varepsilon = 0,165$) de variation du dichroïsme relatif Δ^0 et de D en fonction du temps de pose pour la cyanine ($\lambda = 0,60 \mu$).

moins absorbante. Il semble que l'on peut donc conclure à un accord très satisfaisant entre la théorie et l'expérience pour la cyanine. On a été conduit à évaluer le rapport d'anisotropie d'absorption à 0,165, pour la longueur d'onde du maximum de la bande d'absorption. Mais nous verrons dans le paragraphe suivant que cette valeur du paramètre ne caractérise pas l'anisotropie d'absorption de la cyanine car il varie avec la longueur d'onde.

Des études analogues ont été effectuées pour le pinacyanol et l'éosine. Mais ces colorants se prêtent moins bien à une étude de précision pour les raisons suivantes. Le photodichroïsme de ces colorants dépend fortement de la concen-

tration du colorant dans la couche de collodion de sorte que d'une couche à une autre et même d'une plage à une autre les mesures ne sont pas toujours cohérentes. D'autre part pour l'éosine le dichroïsme est faible et la précision des mesures polarimétriques est médiocre. Pour le pinacyanol comme nous l'avons dit la précision des mesures polarimétriques est diminuée, surtout pour des couches absorbantes, par l'apparition d'une biréfringence assez forte consécutive à l'insolation. Mais il y a lieu de noter que les conditions expérimentales

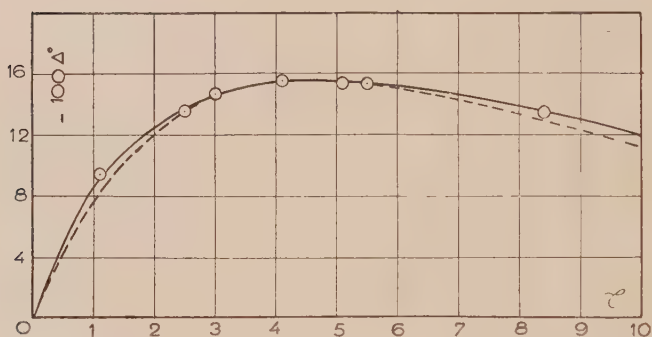


Fig. 14. — Courbes expérimentale et théorique de variation du dichroïsme relatif en fonction du temps de pose pour le pinacyanol ($\lambda = 0,62 \mu$).

pourraient être améliorées et les mesures reprises avec plus de précision.

J'ai pu effectuer malgré ces difficultés des mesures assez cohérentes pour ces deux colorants. En particulier pour le pinacyanol j'ai obtenu des résultats expérimentaux reproduits sur la figure 14 en tenant compte de l'effet de concentration mentionné. Les mesures ont été faites pour $\lambda = 0,62 \mu$, abscisse du maximum de la bande d'absorption. La cohérence des mesures est bonne mais j'ai été obligé d'éliminer des séries de résultats antérieurs qui étaient beaucoup moins

satisfaisants. Les points portés sur la figure 14 sont dus à des mesures qui se rapportent à deux plaques également absorbantes et de coloration particulièrement uniforme. Mais l'une d'elles, accidentée, n'a pu servir qu'à deux mesures.

Il y a lieu de faire des réserves quant à l'interprétation de ces mesures en attendant des résultats plus nombreux. Néanmoins la courbe tracée par les points expérimentaux concorde bien avec une courbe théorique calculée pour $\varepsilon = 0,17$ et tracée en trait interrompu sur la figure 14. On constate que l'abscisse du maximum du dichroïsme n'est pas la même que celle de la courbe relative à la cyanine.

Il résulte en définitive de cette étude que la théorie concorde bien avec les résultats expérimentaux obtenus pour les colorants étudiés. L'accord est particulièrement bon pour la cyanine. C'est un premier résultat de ce travail. Mais l'étude systématique des conditions expérimentales de ces recherches a déjà permis de faire à propos du dichroïsme deux sortes de remarques intéressantes.

Etude de l'anisotropie d'absorption en fonction de la longueur d'onde de la lumière servant à la mesure du photodichroïsme (24). — J'ai étudié ensuite le photodichroïsme Δ^0 pour des longueurs d'ondes autres que celles correspondant au maximum de la bande d'absorption, l'insolation étant comme précédemment faite en lumière blanche.

A cet effet j'ai insolé en lumière polarisée des couches colorées avec les mêmes colorants, les durées d'insolation étant de l'ordre de celles qui correspondent au maximum du dichroïsme.

Il se trouve que pour les colorants étudiés le dichroïsme Δ^0 n'est pas indépendant de la longueur d'onde que l'on utilise pour le mesurer. Il croît quand la longueur d'onde varie du bleu au rouge. Au bord rouge de la bande d'absorption cette variation est très accentuée et les valeurs expérimentales du dichroïsme se rapprochent de celles prévues par la théo-

rie pour un oscillateur linéaire, sans jamais les dépasser.

Le fait expérimental est le suivant. Si on porte en fonction de la longueur d'onde les angles δ mesurés au polarimètre pour une plaque dichroïque étudiée, la courbe expérimentale δ , tout en ayant sensiblement la même allure que la courbe d'absorption de la couche colorée, est nettement décalée par rapport à celle-ci dans le sens des grandes longueurs d'onde.

Ce résultat ne semble pas pouvoir être attribué à des

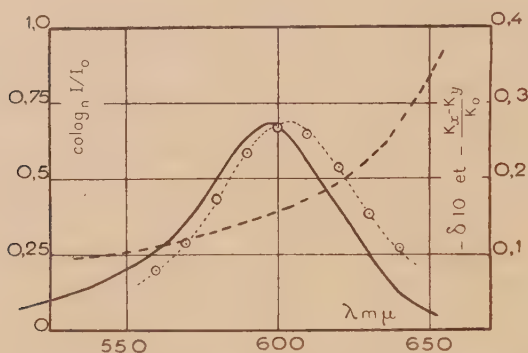


Fig. 15. — Courbe d'absorption et courbes expérimentales de variation de l'angle δ et du dichroïsme relatif en fonction de la longueur d'onde, pour la cyanine.

mesures défectueuses. La composition spectrale de la lumière blanche d'insolation ne semble pas pouvoir avoir d'effet de premier ordre sur la variation du photodichroïsme en fonction de la longueur d'onde.

Mais on pouvait se demander si les mesures du photodichroïsme n'auraient pas pu être faussées par l'induction moléculaire (25) due à la grande concentration du colorant dans les couches étudiées. Cet effet pourrait être plus accentué pour le bord bleu de la bande d'absorption. En effet la concentration du colorant dans des couches minces est de l'ordre de 10^{-2} g./cm³. Mais des mesures faites avec des couches épaisses dans lesquelles la concentration du colorant

était de l'ordre 10^{-5} g./cm³ ont confirmé la variation du dichroïsme avec la longueur d'onde, tout en montrant un

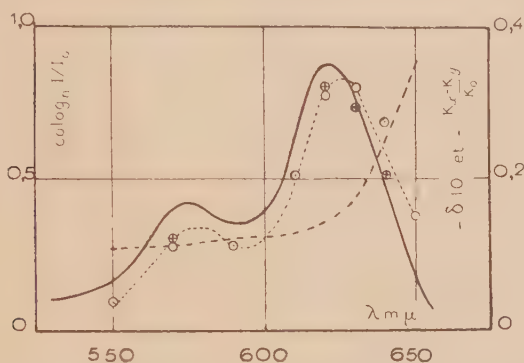


Fig. 16. — Courbe d'absorption et courbes expérimentales de variation de l'angle δ et du dichroïsme relatif en fonction de la longueur d'onde, pour le pinacanol.

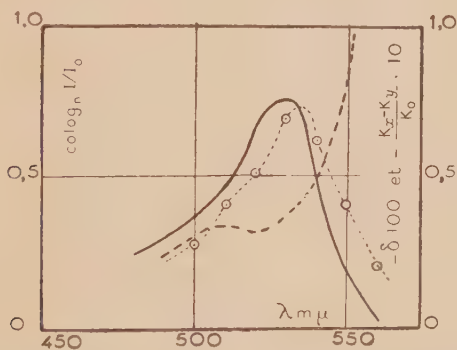


Fig. 17. — Courbe d'absorption et courbes expérimentales de variation de l'angle δ et du dichroïsme relatif en fonction de la longueur d'onde, pour l'éosine.

effet de concentration en première approximation indépendant de la longueur d'onde. J'ai représenté sur les figures 15, 16 et 17 en traits pleins les courbes d'absorption des colorants étudiés et en traits interrompus les courbes de variation du

photodichroïsme avec la longueur d'onde. Les courbes en pointillé représentent des exemples de mesures directes de l'angle δ en fonction de la longueur d'onde.

Pour le pinacyanol les mesures ne sont pas très précises au « bord rouge » de la bande d'absorption à cause de la biréfringence. J'ai jugé utile de porter sur la figure 16 deux séries de points expérimentaux qui se rapportent à des plages d'absorption très différentes. Ces points sont rapportés à la courbe d'absorption représentée sur la même figure. Bien que la concordance de ces deux séries de mesures ne soit pas bonne, le fait du décalage de la courbe expérimentale du dichroïsme par rapport à la courbe d'absorption n'est pas douteux.

Pour la cyanine ces courbes se rapportent à une couche mince, pour le pinacyanol et l'éosine à une couche épaisse. Ce choix sera justifié par les résultats expérimentaux exposés dans le paragraphe suivant.

Cette étude pose la question de la cause de la variation de Δ^0 avec la longueur d'onde et on pourrait se demander si elle ne serait pas due à une propriété des oscillateurs associés à l'absorption. Dans les cas étudiés « l'absorption des radiations rouges » serait fortement anisotrope ; « l'absorption des radiations bleues » le serait beaucoup moins. La comparaison entre les résultats obtenus dans cette étude avec ceux que l'on pourrait déduire de l'étude de la fluorescence ne manquerait pas d'intérêt.

Variation du photodichroïsme avec la concentration. — Pringsheim et Gaviola (26) ont montré les premiers que la polarisation de la fluorescence émise par une solution visqueuse d'un colorant diminue beaucoup quand on augmente la concentration. J. Perrin (25) a expliqué cet effet par « l'induction moléculaire » qui correspondrait à la possibilité d'un saut de l'exciton d'une molécule sur une autre molécule suffisamment rapprochée et orientée d'une façon

quelconque par rapport à la première. On pouvait se demander, comme nous l'avons dit dans le paragraphe précédent, si un effet analogue ne se produirait pas avec le photodichroïsme.

Dans l'étude du photodichroïsme il n'est pratiquement pas possible de faire varier la concentration « par unité de surface » car la couche étudiée ne doit être ni trop, ni trop peu absorbante. Pratiquement la seule façon d'étudier l'effet de la concentration est de faire varier l'épaisseur de la couche tout en gardant la même coloration de celle-ci. J'ai mesuré le dichroïsme consécutif à des insolation voisines de celles qui correspondent à un effet maximum dans des couches minces et épaisses. Les résultats sont assez difficiles à interpréter. D'une part les couches étudiées, minces et épaisses, ne sont pas rigoureusement comparables, leur préparation étant différente. D'autre part les différents colorants étudiés ne se comportent pas de la même façon.

Pour la cyanine le photodichroïsme est plus petit dans des couches épaisses que dans des couches minces. Les couches épaisses sont de consistance gélatineuse et les molécules se désorientent déjà pendant l'insolation. D'ailleurs comme nous l'avons dit des mesures effectuées plusieurs heures après l'insolation ont confirmé cette explication et ont fourni des valeurs encore plus faibles du dichroïsme.

Pour le pinacyanol et l'éosine par contre le photodichroïsme est beaucoup plus grand dans des couches épaisses que dans des couches minces. La différence est beaucoup plus grande pour le pinacyanol que pour l'éosine. Par analogie avec la fluorescence cette augmentation semble pouvoir être attribuée à l'effet de concentration prévu. Mais une étude plus précise de cet effet est délicate car il n'est pas douteux que l'effet de désorientation observé pour la cyanine intervient également pour ces deux colorants. L'affaiblissement du dichroïsme par désorientation dans des couches

épaisses et gélatineuses et le renforcement du dichroïsme par diminution de la concentration se contrarient.

Il semble difficile de classer pour le moment d'une façon cohérente les effets observés. Pour en donner l'ordre de grandeur j'ai groupé dans le tableau suivant quelques-uns des résultats obtenus pour la longueur d'onde correspondant au maximum de la bande d'absorption des colorants étudiés.

Colorant	Concentration en g./cm ³	Epaisseur de la couche en cm.	Dichroïsme relatif maximum
Cyanine	10 ⁻²	10 ⁻³	0,16
	3,3 × 10 ⁻⁴	1,5 × 10 ⁻²	0,14
	7,7 × 10 ⁻⁵	6 × 10 ⁻³	0,13
Eosine	3,3 × 10 ⁻³	3 × 10 ⁻³	0,03
	3,3 × 10 ⁻⁴	1,5 × 10 ⁻²	0,036
	2 × 10 ⁻⁴	3 × 10 ⁻²	0,037
	1,8 × 10 ⁻⁵	1,6 × 10 ⁻¹	0,035
Pinacyanol	10 ⁻²	10 ⁻³	0,045
	10 ⁻⁴	2 × 10 ⁻²	0,145

Pour d'autres longueurs d'onde la variation du dichroïsme avec la concentration est du même ordre de grandeur. Elle est un peu plus grande pour les grandes longueurs d'onde.

On peut conclure que cette étude a eu pour résultat de mettre en évidence la présence de deux phénomènes qui se contredisent : un phénomène de désorientation dans les couches épaisses qui sont de consistance gélatineuse et un effet d'augmentation du photodichroïsme par diminution de la concentration du colorant que l'on pourrait attribuer, comme pour la dépolarisation de la fluorescence, à l'induction moléculaire. Il n'a pas été possible de produire jusqu'à

présent des couches épaisses de consistance suffisamment solide pour éliminer l'effet de désorientation. Ces expériences devraient être reprises dans d'autres conditions en utilisant par exemple des couches de gélatine et en cherchant ainsi à évaluer la part exacte des deux phénomènes observés.

Discussion des résultats obtenus.

Ce travail n'apporte pas un ensemble de résultats complets et on ne peut prétendre d'en tirer des conclusions définitives. Mais les résultats obtenus sont déjà suffisamment cohérents et nombreux pour qu'on puisse chercher à en donner une interprétation provisoire.

Nous avons vu que la théorie du photodichroïsme concorde bien avec les résultats expérimentaux. On peut donc conclure que les hypothèses faites au début correspondent bien aux propriétés des molécules étudiées. C'est un premier résultat de ce travail. Mais il rend aussi possible l'étude plus approfondie du mécanisme anisotrope de l'absorption de la lumière par les molécules qui nous occupent.

Tout se passe comme si l'anisotropie d'un oscillateur dépendait de la fréquence de la radiation qu'il absorbe. Or l'étude de la fluorescence polarisée des solutions visqueuses avait conduit à admettre au contraire que l'anisotropie d'absorption était indépendante de la fréquence et caractérisait en quelque sorte la molécule. Le résultat obtenu est donc inattendu. Une comparaison complète des résultats obtenus par l'étude de la fluorescence polarisée et par le photodichroïsme ne pourrait être faite dans le cadre de ce mémoire. Mais il paraît nécessaire de donner ici les premiers éléments de cette comparaison ⁽¹⁾.

Nous admettrons les résultats suivants déduits de l'étude

(¹) J'ai tenté d'effectuer un premier rapprochement entre le photodichroïsme et la fluorescence polarisée dans une de mes premières publications (16) sur le photodichroïsme. Mais la façon dont j'avais envisagé le problème à ce moment ne paraît plus satisfaisante actuellement. Elle contenait d'autre part des évaluations numériques incorrectes.

du photodichroïsme. L'anisotropie de l'oscillateur dépend de la fréquence qu'il absorbe. Pour un colorant donné les oscillateurs qui absorbent des radiations correspondant au « bord rouge » de la bande d'absorption, sont fortement anisotropes. Les oscillateurs absorbant des radiations de fréquence plus grandes sont d'autant moins anisotropes que la fréquence qu'ils absorbent est plus grande.

L'émission par fluorescence est généralement de fréquences plus faibles que celles qui correspondent au « bord rouge » de la bande d'absorption. On serait donc tenté d'en conclure que les oscillateurs d'émission sont complètement anisotropes (linéaires). Si on admet les résultats de ce raisonnement on peut calculer à l'avance, par exemple, pour l'éosine, le taux de polarisation fondamentale de la fluorescence en fonction de la fréquence de la radiation d'excitation. Ce taux correspond à l'effet global de l'absorption par un oscillateur d'anisotropie spécifique à la radiation absorbée et de l'émission, toujours de mêmes fréquences, par un oscillateur linéaire. Le taux* de polarisation ainsi calculé à partir des résultats de l'étude du photodichroïsme peut être comparé avec les mesures directes de fluorescence.

La comparaison doit être faite d'ailleurs en considérant la fluorescence de colorants adsorbés dans des gels (gélatine, collodion, etc...). On sait (27) que le taux de polarisation est très faible pour de tels colorants fluorescents dispersés dans des gels, même si ceux-ci sont isotropes et parfaitement transparents. Malheureusement, pour ces conditions expérimentales on ne trouve pas beaucoup de données sur la variation du taux de polarisation avec la fréquence de la radiation excitatrice et il y aurait lieu de poursuivre des mesures dans cette direction.

J'ai néanmoins porté sur la figure 18 en trait plein la courbe d'absorption de l'éosine et en traits interrompus le taux de polarisation fondamentale de la fluorescence, calculé avec les hypothèses précisées ci-dessus d'après les mesures de

photodichroïsme, en fonction de la longueur d'onde de la radiation d'excitation. Sur la même figure j'ai porté deux points que j'ai empruntés à des mesures récentes de taux de polarisation de fluorescences (28). Dans ces expériences les molécules d'éosine étaient dispersées dans une couche de gélatine. On voit que l'accord est bon ⁽¹⁾. Il semble donc que l'on peut conclure que la fluorescence des gels colorés et le photodichroïsme donnent des résultats concordants à condition

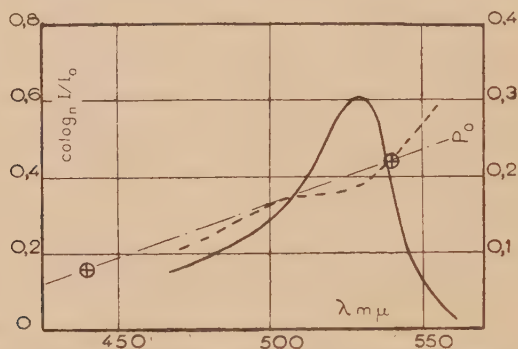


Fig. 18. — Courbe d'absorption et courbe de variation du taux de polarisation de la fluorescence en fonction de la longueur d'onde, calculée d'après des mesures de dichroïsme pour l'éosine.

d'admettre les hypothèses énoncées ci-dessus sur les propriétés des oscillateurs d'émission et d'absorption.

Mais ces calculs fournissent des taux de polarisation tout à fait différents de ceux qu'on trouve en étudiant la fluorescence des solutions visqueuses des mêmes colorants. Il paraît prématuré de discuter les causes des différences essentielles que semble présenter le comportement des molécules dissoutes ou adsorbées dans des gels. On peut se demander si les propriétés des molécules ne seraient pas profondément

(1) *Note à la correction.* Des mesures de fluorescence effectuées récemment confirment cette conclusion.

modifiées dans les deux cas par l'influence du milieu environnant. Le fait que les propriétés de la fluorescence des adsorbats sont en général très différentes de celles des solutions confirmerait cette supposition. Mais le mécanisme d'adsorption lui-même dans les gels pourrait être responsable de cette différence. En particulier les molécules adsorbées sur les parois des pores des gels pourraient être relativement libres et posséder des mouvements de pivotement ou d'oscillation autour d'une position d'équilibre. L'énergie de ce mouvement pourrait conditionner le niveau de départ de l'absorption et par conséquent la fréquence absorbée. L'anisotropie d'absorption de la molécule ne serait alors qu'apparente et ne contredirait pas les résultats obtenus dans les solutions.

Il ne semble pas possible de discuter plus en détail l'effet de la concentration sur la grandeur du dichroïsme observé. Notons toutefois que cet effet concorde qualitativement avec la dépolarisation de la fluorescence due à la concentration. Il semble pouvoir être attribuée à la même cause. Le fait que la cyanine ne présente pas d'effet de concentration pourrait être attribué à une vie très courte des molécules de ce colorant à l'état excité. Après excitation les molécules de cyanine seraient détruites ou reviendraient à l'état initial avant que l'exciton ait eu le temps de passer à une molécule voisine. Il y a d'ailleurs lieu de remarquer que la cyanine n'est pas fluorescente même en solution solide très diluée, alors que le pinacyanol et l'éosine le sont. Ce fait pourrait être appelé à l'appui de l'hypothèse de la durée de vie très courte à l'état excité des molécules de cyanine.

Recherches nouvelles sur l'anisotropie d'absorption. — Nous avons vu que les recherches exposées dans ce mémoire ont déjà fourni des renseignements nouveaux sur l'absorption anisotrope de la lumière par les molécules. Mais elles sont surtout de nature à conduire, à entreprendre un nombre considérable de recherches nouvelles.

En premier lieu il convient de noter qu'un nombre considérable de colorants se prêteraient par leurs propriétés à ces recherches. Mais on pourrait aussi trouver des conditions expérimentales spéciales dans lesquelles des colorants relativement stables pourraient être décolorés par insolation. Le champ de recherches serait ainsi considérablement élargi.

Nous avons vu que pour les colorants fluorescents l'étude des propriétés des oscillateurs d'absorption par le photodichroïsme pourrait conduire, par comparaison avec l'étude de la fluorescence, à des renseignements¹ sur l'oscillateur d'émission.

Enfin une fois l'étude de l'oscillateur d'absorption faite pour les molécules d'un colorant donné il serait intéressant d'orienter ces molécules d'une façon connue. On peut espérer obtenir par des mesures de dichroïsme des renseignements sur la disposition de l'oscillateur d'absorption par rapport à l'édifice moléculaire.

Recherches nouvelles sur l'effet Weigert. — Le succès de la théorie que j'ai développée permet d'expliquer l'un des effets observés par Weigert en 1919, celui relatif aux colorants qui pâlisent à l'insolation. Celui-ci est en effet identique au phénomène que nous avons étudié dans ce travail. Ce fait permet d'espérer que l'on pourra donner une explication des autres phénomènes apparentés découverts par Weigert. A cet effet il y aura lieu d'adapter les hypothèses de départ aux propriétés des corps auxquels ces phénomènes se rapportent. En particulier pour le photodichroïsme des chlorures d'argent il semble que l'allure générale du phénomène pourrait être décrite par une théorie inspirée de celle que j'ai décrite dans ce mémoire en admettant que la réaction photochimique se fait dans deux étapes : 1^o une coloration plus ou moins isotrope sous l'effet de l'insolation ; 2^o une décoloration anisotrope du nouveau produit formé sous l'effet de la même insolation. J'espère donner cette théorie d'une façon complète sous peu.

CONCLUSIONS

I. — J'ai montré que l'on pouvait étudier les propriétés anisotropes de l'absorption de la lumière par des molécules (dichroïsme moléculaire) de colorants photosensibles en produisant une orientation anisotrope des oscillateurs associés à l'absorption par un effet de destruction photochimique, sélectif et anisotrope.

II. — J'ai développé d'une façon complète la théorie de ce phénomène dont quelques aspects qualitatifs étaient connus sous le nom d'effet Weigert.

III. — J'ai montré que la théorie concordait bien avec l'effet produit expérimentalement dans des conditions précisées par la théorie. Cette étude expérimentale a été faite pour la cyanine, le pinacyanol et l'éosine.

IV. L'interprétation des mesures permet de caractériser par un facteur ϵ l'anisotropie d'absorption de la molécule étudiée. La courbe de variation des mesures brutes du dichroïsme étant décalée dans le sens des grandes longueurs d'onde par rapport à la courbe d'absorption de la couche colorée, il se trouve que ϵ varie avec la longueur d'onde. Tout se passe comme si lors de l'absorption de radiations de grandes longueurs d'onde les molécules étudiées étaient très anisotropes ; par contre lors de l'absorption de radiations de longueurs d'onde de plus en plus courtes elles seraient de moins en moins anisotropes.

V. L'effet étudié dépend de la concentration du colorant, pour le pinacyanol et pour l'éosine. Pour la cyanine il n'y a pas d'effet de concentration, ce qui conduirait à croire que la durée de vie à l'état excité des molécules de ce colorant est très courte.

VI. La comparaison préliminaire de ces résultats avec ceux que l'on peut déduire de l'étude de la fluorescence polarisée conduirait à admettre que l'oscillateur associé à l'émission est très anisotrope.

VII. Enfin ces recherches suggèrent un nombre considérable de recherches nouvelles.

Ces recherches avaient été entreprises en 1936 à l'Institut de Physique de Strasbourg. Elles ont été interrompues en août 1939. Il ne m'a pas été possible de les reprendre au point où je les avais interrompues car je ne disposais plus du matériel que j'avais rassemblé pour les faire. Je me vois donc obligé de publier les résultats déjà acquis qui me paraissent former un ensemble cohérent, sans attendre que des recherches ultérieures aient permis de les compléter comme je l'aurais souhaité.

Depuis 1925 M. Pierre Weiss n'a cessé de me donner l'hospitalité la plus courtoise de son Institut. Avec la distinction de sentiments et de bienveillance qui le caractérisaient il a encouragé et facilité mes recherches que j'ai pu effectuer, grâce à lui, dans cette noble ambiance qu'il avait su créer autour de lui. Qu'il me soit permis de rendre à la mémoire de l'éminent et distingué savant un hommage respectueusement ému et profondément reconnaissant.

Après la démobilisation, M. le Professeur Cotton, avec la plus grande bienveillance, a bien voulu s'intéresser à mes travaux et mettre à ma disposition son laboratoire à Bellevue. Qu'il me soit permis de lui adresser l'expression de ma profonde et respectueuse gratitude.

Qu'il me soit permis de remercier également MM. E. Darmon et J. Cabannes qui ont bien voulu s'intéresser à ces recherches et m'encourager dans mes travaux.

Je tiens enfin à remercier mes maîtres et amis de l'Université de Strasbourg qui au cours de nos nombreux entretiens amicaux m'ont donné des conseils et des renseignements précieux.

BIBLIOGRAPHIE

1. S. J. WAWILOW et W. L. LEWSCHINE. — *Zts. f. Phys.*, **16** (1923), 135.
 2. F. PERRIN. — *Ann. de Phys.*, **12** (1929), 169.
 3. A. JABLONSKI. — *Zts. f. Phys.*, **96** (1935), 236.
 4. P. PRINGSHEIM. — *Acta Phys. Pol.*, **4** (1935), 331.
 5. A. JABLONSKI. — *Acta Phys. Pol.*, **3** (1934), 421.
 6. H. ZOCHER et C. JACOBY. — *Kolloidchem. Beih.*, **24** (1927), 365.
 7. S. NIKITINE. — *C. R.*, **205** (1937), 124.
 8. S. NIKITINE. — *C. R.*, **205** (1937), 1058.
 9. S. NIKITINE. — *C. R.*, **204** (1937), 973.
 10. F. WEIGERT. — *Verh. d. Phys. Ges.*, **21** (1919), 485.
 11. H. ZOCHER et K. COPER. — *Zts. phys. Chem.*, **132** (1928), 303 et 313.
 12. F. WEIGERT. — *Ann. der Phys.*, **63** (1920), 681. Pour la bibliographie voir aussi *Naturwissenschaften*, **19** (1931), 969.
 13. J. P. MATHIEU. — *Rev. Opt.*, **9** (1930), 353.
 14. T. KONDO. — *Zts. Wiss. Phot.*, **31** (1932), 153 et 167.
 15. S. NIKITINE. — *C. R.*, **206** (1938), 1219.
 16. S. NIKITINE. — *C. R.*, **207** (1938), 331.
 17. G. UNGAR. — *Zts. phys. Chem. (B)*, **38** (1938), 427.
 18. A. COTTON et H. MOUTON. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, **11** (1907), 145.
 19. F. WEIGERT et M. NAKASHIMA. — *Zts. phys. Chem.*, **4** (1929), 258. Voir aussi F. WEIGERT et E. ELVEGARD. *Ibid.*, 239.
 20. G. UNGAR. — *C. R.*, **208** (1939), 337.
 21. P. LAZAREFF. — *Zts. phys. Chem.*, **98** (1921), 94.
 22. P. LAZAREFF. — *Ann. der Phys.*, **24** (1907), 661.
 23. S. NIKITINE. — *C. R.*, **207** (1938), 462.
 24. S. NIKITINE. — *C. R.*, **208** (1938), 805.
 25. J. PERRIN. — Voir par exemple *Acta Phys. Pol.*, **5** (1936), 319 (Congrès de Varsovie).
 26. P. PRINGSHEIM et E. GAVIOLA. — *Zts. f. Phys.*, **24** (1924), 24.
 27. P. PRINGSHEIM. — *Acta Phys. Pol.*, **5** (1936), 361 (Congrès de Varsovie).
 28. S. M. MITRA. — *Ind. J. of Phys.*, **25**, 5 (1939), 349.
-

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Sur les membranes de collodion.
Etude sur le diamètre de leurs pores.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 13 mars 1944.

Le Doyen de la Faculté des Sciences.

CH. MAURAIN

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

*Le Doyen de la Faculté des Sciences,
chargé des fonctions
de Recteur de l'Académie de Paris.*

CH. MAURAIN.

